ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 JUILLET 1906.

PRÉSIDENCE DE M. H. POINCARÉ.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** s'exprime en ces termes :

J'ai le regret d'annoncer à l'Académie qu'elle vient de faire une nouvelle perte ; notre confrère, M. *Brouardel*, vient de nous être enlevé. Constamment sur la brèche, il se dépensait largement pour le bien de la Science et de l'humanité et son infatigable activité nous donnait l'illusion que la maladie ne pouvait avoir prise sur lui. Depuis quelques mois cependant sa robuste constitution était atteinte et il avait été obligé de prendre quelque repos. Dès lors ses amis commençaient à s'inquiéter ; car ils savent que les hommes comme lui ne prennent de repos que quand toutes leurs forces sont usées. Leurs tristes pressentiments n'étaient que trop fondés.

M. Brouardel avait un des premiers compris le rôle capital de l'hygiène dans nos grandes cités contemporaines, il avait tenu une des premières places dans tous les congrès internationaux d'hygiène, et son esprit à la fois scientifique et pratique lui permettait de trouver pour ces problèmes complexes une solution à la fois conforme aux nécessités de la vie pratique et aux données les plus récentes de la Science. Nous appréciions tous son caractère et sa bienveillance et nos regrets seront unanimes.

Je vous propose de lever la séance en signe de deuil.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Action toxique et localisation de l'émanation du radium.* Note de MM. **Ch. Bouchard** et **V. Balthazard.**

Dans une précédente Communication faite en collaboration avec M. P. Curie (¹), nous avons montré que l'émanation du radium est toxique pour les animaux, souris et cobayes, lorsqu'elle est introduite par la voie respiratoire. Nous ajoutions qu'il ne nous avait pas été possible d'obtenir d'effets nocifs en injectant les émanations avec des gaz dans le péritoine de cobayes ou de lapins. En modifiant le dispositif expérimental, les cobayes ont succombé aux effets de doses extrêmement faibles d'émanations produites d'une façon continue par une substance radioactive placée dans le péritoine à l'intérieur de sacs de collodion.

Expérience I. — 2^g de sulfate de baryte radifère d'activité 5000 sont placés dans un sac de collodion et introduits aseptiquement après laparotomie dans la cavité péritonéale d'un cobaye. La substance radioactive humide donne fort peu de radiations et par contre dégage des émanations qui traversent le collodion et se répandent continuellement dans les tissus du cobaye.

L'animal, qui pesait 610^g au début de l'expérience, ne pèse plus que 470^g au bout de 5 jours, 420^g au bout de 9 jours et il meurt le 10e jour, après avoir présenté une parésie généralisée avec paralysie presque complète du train postérieur et trémulations à l'occasion des mouvements volontaires. A l'autopsie, on trouve de la congestion des viscères, surtout des poumons, mais pas de péritonite.

Expérience II. — Le même sac lavé à l'eau bouillante est placé dans le péritoine d'un second cobaye qui meurt au bout de 15 jours après avoir présenté un amaigrissement notable. A l'autopsie on trouve un foie très congestionné et le poumon est farci d'hémorragies interstitielles.

Expérience III. — Le même sulfate radifère placé dans un autre sac, introduit dans le péritoine d'un cobaye, le fait succomber au bout de 16 jours. Le 8e jour, le sang de ce cobaye renferme 5600 leucocytes (dont 34 pour 100 de polynucléaires) et 4600000 globules rouges.

Un cobaye témoin reçoit dans le péritoine un sac de collodion renfermant 2^g de sulfate de baryte non radifère. Il survit et gagne 100^g en 2 mois. Le 8e jour son sang renfermait 16000 leucocytes (dont 52 pour cent de polynucléaires) et 5200000 globules rouges.

Cette dernière expérience prouve que la présence, dans le péritoine du

---

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 1384, séance du 6 juin 1904.

cobaye témoin, du sac de collodion rempli de sulfate de baryte ne trouble pas la santé de l'animal, et que les effets nocifs observés chez les autres cobayes sont bien dus à l'émanation du radium; or les 12^{g} de sulfate radifère renfermés dans le sac contiennent au plus 5^{mg} à 6^{mg} de sulfate de radium. On voit par là que de très faibles doses d'émanations peuvent tuer les animaux à condition qu'elles soient déversées continuellement dans leur organisme.

Il était intéressant de rechercher si l'émanation du radium se répand uniformément dans les tissus ou si au contraire elle se localise sur certains organes. Dans notre première Communication, nous avons montré par la méthode photographique que tous les tissus de l'animal qui a respiré l'émanation sont radioactifs, mais que les capsules surrénales et le poumon le sont à un degré plus élevé. Bien que les photographies aient été prises 3 heures après la mort, de façon à éliminer l'influence de la radioactivité induite, on ne pouvait déduire de leur examen des conclusions bien précises sur la localisation de l'émanation.

Nous avons donc repris ces expériences en mesurant dans chaque organe la quantité d'émanation dans les gaz extraits à l'aide d'une trompe à mercure, en nous servant de la méthode électrique de M. Curie, basée sur l'évaluation de la conductibilité électrique communiquée à ces gaz par la présence de l'émanation.

Expérience. — Un cobaye de 600^{g} reçoit dans le tissu cellulaire sous-cutané 10$^{cm^3}$ de gaz contenant l'émanation émise en 4 jours par 0^{g},025 de radium d'activité 500000. Il est sacrifié 4 heures plus tard.

Les gaz extraits du poumon, des reins, des capsules surrénales, de la rate, d'un fragment de peau et du foie, sont introduits dans des condensateurs identiques, et, après quelques heures, lorsque leur dessiccation est complète, on mesure le temps pendant lequel il faut soutenir un poids de 100^{g} sur le plateau du quartz piézo-électrique pour contrebalancer l'effet, sur l'aiguille du galvanomètre, du courant qui traverse le condensateur.

On trouve que pour :

3^{g},60 de poumon, il faut	5^{s},95
4,70 de reins	54,74
0,68 de capsules surrénales	2,77
0,75 de rate	12,00
3,50 de peau	8,50
18,50 de foie	6,15

Pour la quantité totale d'émanation qu'ils renferment, les organes se classent donc

dans l'ordre suivant : capsules surrénales, poumon, foie, peau, rate, reins. Mais, si l'on rapporte à l'unité de poids de chacun de ces organes, on voit que :

1g de capsule surrénale renferme	4,7	fois plus d'émanation que 1g de	rate
»	11,4	»	poumon
»	15	»	peau
»	60	»	foie
»	100	»	reins

Un calcul approximatif permet d'évaluer au douzième de l'émanation injectée, ce qui reste encore au bout de 4 heures. Les 11 douzièmes ont donc été éliminés, surtout par la peau et le poumon; l'air expiré renferme en effet une quantité appréciable d'émanation, alors que les urines n'en contiennent que des traces.

D'autres expériences nous ont montré qu'au bout d'une heure après l'injection d'émanations, la localisation est beaucoup moins élective sur les capsules surrénales; les poumons et le foie surtout sont riches en émanations. A ce moment, chez un cobaye, on trouvait dans 1g de poumon autant d'émanation que dans 1g de foie, deux fois plus que dans 1g de capsules surrénales, huit fois plus que dans 1g de reins.

L'émanation se localise donc surtout à partir de la deuxième heure sur les capsules surrénales qui arrivent vers la quatrième heure à en contenir autant que le reste du corps.

Au bout de 5 à 6 heures après l'injection, l'organisme ne renferme plus d'émanation et les tissus ont perdu toute radioactivité.

Les recherches de Bergell, Braunstein et Bickel ayant prouvé que l'émanation accroît l'action zymotique de la pepsine, de la pancréatine et des ferments en général; la localisation élective de cette émanation sur les glandes à sécrétion interne n'est pas chose indifférente pour le thérapeute. Elle explique peut-être l'action stimulante qu'exercent sur les sécrétions les eaux minérales radioactives, lorsqu'elles sont prises à la source.

Il est assez curieux, en outre, de constater que l'émanation, qui jusqu'ici s'est montrée inerte au point de vue chimique, puisse se répartir d'une façon non uniforme dans l'organisme. Ce fait est à rapprocher de celui qui a été indiqué par M. Schlœsing pour un autre gaz inerte, l'argon, qu'il a vu se fixer d'une façon élective sur le sang.

GÉOLOGIE. — *Résultats de deux sondages profonds en Picardie;* Note de M. J. Gosselet.

Le sondage entrepris à Saigneville au sud-ouest d'Abbeville par M. de Hulster, pour le compte d'une société qui recherchait la houille, vient d'être arrêté à $425^m,95$. Ce sondage et celui qui a été fait il y a quelques mois à Péronne par M. Hermary donnent des indications précieuses sur la structure géologique de la partie nord du bassin de Paris.

Le sondage de Saigneville a rencontré le terrain dévonien (grès famennien) à $408^m,80$, peut-être même vers 400^m. C'est le même terrain qui a été trouvé à Péronne à 484^m; c'est aussi le même qu'ont rencontré presque tous les sondages anciens et modernes faits au sud d'Arras.

Ces découvertes confirment les vues que j'ai émises depuis longtemps sur la structure profonde de l'Artois et de la Picardie. J'ai toujours enseigné que sous cette plaine de craie devaient se prolonger les terrains anciens du bassin de Dinant, qui affleurent tant en Belgique que dans l'Avesnois, disposés en bandes alternatives, les unes, anticlinales, de schiste et de grès famenniens, les autres, synclinales, de calcaire carbonifère. Quelquefois, au centre de ces derniers synclinaux, on rencontre un peu de houiller.

Sans concevoir une espérance bien grande de découvrir dans leur prolongement en Artois et en Picardie un bassin houiller amplement productif, puisque les synclinaux houillers du bassin de Dinant sont industriellement négligeables, on ne pouvait pas cependant renoncer absolument à cet espoir. Il y avait même presque un devoir de s'éclairer à ce sujet.

Il était évident qu'un sondage placé au hasard en Picardie n'avait que peu de chance de réussir. Mais il y avait une région qui paraissait plus indiquée que les autres pour la tentative; c'était la vallée de la Somme.

Tous les géologues admettaient que cette vallée correspondait à un synclinal géologique. La craie, disait-on, y est disposée en synclinal; on pouvait croire qu'il en était de même du terrain jurassique et des terrains primaires sous-jacents; suivant les idées régnantes, on devait, mieux que partout ailleurs, trouver dans ce synclinal primaire un grand développement du terrain houiller.

On pouvait en outre espérer que, si la vallée de la Somme correspondait

à une partie basse de la surface primaire, on y rencontrerait le terrain de trias, unissant les gîtes salifères de la Lorraine à ceux de l'Angleterre. On pouvait en outre se demander si l'on ne recouperait pas les couches de minerais de fer, reconnues dans le pays de Bray. Il y avait donc bien des raisons de tenter la fortune. De hardis pionniers s'y sont dévoués et malheureusement toutes leurs espérances ont été déçues.

Voici en résumé les couches traversées par les deux sondages :

	Saigneville alt. 10^m.	Péronne alt. 50^m.
	m	m
Terrains modernes et quaternaires	18	10
Craie	60	200
Gault et crétacique inférieur	87	54
Jurassique	135	220
Triasique	0	0
Dévonique (Famennien)	25	16

Outre l'absence du Trias, il y a à signaler la réduction du Lias, qui n'existe pas à Péronne et qui, à Saigneville, n'a certainement pas plus de 32^m, peut-être même beaucoup moins.

Non seulement le jurassique est incomplet par sa base, mais il semble aussi que ses assises supérieures font défaut. Les fossiles déterminables sont très rares. Ceux qu'a fournis le sondage de Péronne indiquent l'oxfordien, le corallien et le kimméridien. A Saigneville, l'oxfordien est bien caractérisé par *Belemnites Guzosianus* et *Ostrea dilatata*. On peut rapporter au kimméridien une argile provenant de 273^m de profondeur avec *Pholadomya, Ostrea* (*Alectromya*) *rostellaris* et une grande huître plate qui rappelle *O. deltoidea*.

A Saigneville, on a rencontré entre les premières argiles jurassiques et le gault une série de sables glauconifères avec lits intercalés les uns d'argile, les autres de calcaire. Cette série épaisse de 74^m ne peut être rapportée qu'au crétacique inférieur (néocomien, aptien, sable à *Amm. mamillaris*); mais elle n'est pas comparable à ce que l'on connaît dans le Boulonnais. Elle ressemble beaucoup plus aux sables et argiles qui ont fourni les Iguanodons de Bernissart. Ses couches supérieures ont donné des venues d'eau jaillissante tellement puissantes qu'elles ont interrompu le forage pendant plus d'un an.

A Péronne, la série analogue a 40^m d'épaisseur; elle a également produit de l'eau ascendante en très grande épaisseur.

Ces dépôts de sable glauconifère ont dû remplir en partie une grande dépression de la surface jurassique. Cette dépression a une origine primitive tectonique, mais elle a probablement été suivie d'un ravinement qui aura enlevé les couches portlandiennes.

La base de la craie décrit aussi une grande cuvette entre le pays de

Bray d'une part, le Boulonnais et la crête de l'Artois d'autre part; mais on n'y voit pas la trace des diverses ondulations reconnues à la surface.

Au point de vue économique les deux sondages enseignent que le bassin houiller de Lorraine, s'il se prolonge vers l'ouest, ne peut passer qu'au sud du pays de Bray.

PRÉSENTATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la formation d'une liste de deux candidats qui devra être présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique, pour le poste de Directeur de l'Observatoire de Bordeaux.

Au premier tour de scrutin, destiné à la désignation du premier candidat, le nombre des votants étant 34 :

M. Luc Picart obtient. . . . . 31 suffrages
M. Henry Bourget » . . . . 3 »

Au deuxième tour de scrutin, destiné à la désignation du second candidat, le nombre des votants étant 31 :

M. Henry Bourget obtient. . . . . 28 suffrages
M. Gonnessiat » . . . . 1 »
M. Jean Mascart » . . . . 1 »

Il y a un bulletin blanc.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique comprendra :

En première ligne. . . . . M. **Luc Picart**
En seconde ligne. . . . . M. **Henry Bourget**

CORRESPONDANCE.

M. **Edmund Weiss**, élu Correspondant pour la Section d'Astronomie, adresse des remercîments à l'Académie.

M. le **Ministre de l'Instruction publique** communique à l'Académie un Rapport, adressé par M. le Gouverneur général de l'Algérie, relativement à l'échouage d'un Cétacé.

(Renvoi à la Section de Zoologie.)

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les Ouvrages suivants :

1° *Ferdinand Freiherr v. Richthofen; Gedächtnisrede gehalten von* Erich von Drygalski.

2° Deux fascicules de la traduction française du *Traité de Physique*, de O.-D. Chwolson : *L'état gazeux des corps* et : *L'indice de réfraction. Dispersion et transformations de l'énergie rayonnante.*

3° *Contribution à l'étude des roches alcalines de l'Est-Africain*, par H. Arsandaux. (Présenté par M. A. Lacroix.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Extension de l'algèbre vectorielle à l'aide de la théorie des formes binaires avec des applications à la théorie de l'élasticité.* Note de M. **Émile Waelsch.**

1. A la quadrique binaire *réalisante* $(x+iy)\xi^2 - 2iz\xi\eta + (x-iy)\eta^2$, où x, y, z sont des nombres réels, correspond le vecteur réel v avec les coordonnées cartésiennes x, y, z. Par conséquent un *multipède réel* v^n correspond à une *forme réalisante* qui est le produit de n telles quadriques; ce v^n se compose de n vecteurs v_λ réels qui peuvent être choisis de la même longueur et sortant de l'origine O.

On peut donner v^n par n directions et un scalaire dont la valeur absolue $|v^n|$, la *grandeur* de v^n, est le produit des $|v_\lambda|$. Si ses v_λ tombent dans la même droite, v^n sera nommé *spécial*. Distinguons deux espèces de v^n (comme on le fait pour les vecteurs) : *polaires* et *axiales*, selon que v^n change de signe ou non par l'inversion par rapport à O; on peut imaginer que le v^n polaire contienne un nombre impair de vecteurs polaires.

2. *L'addition de deux n-pèdes* est définie par celle de leurs formes, dont la somme est de nouveau réalisante. On multiplie v^n par le scalaire v^0 en multipliant $|v^n|$ par $|v^0|$ et, si $v^0 < 0$, en inversant en même temps un des vecteurs v_λ de v^n.

Donc chaque forme d'ordre n des vecteurs e_ν (unités sur les axes des coordonnées) représente un multipède v^n. Mais par l'identité $\Sigma e_\nu e_\nu = 0$ elle se réduit à

$$F = F_n + e_3 F_{n-1},$$

où F_μ est une forme d'ordre μ en e_1, e_2. Cette forme F possède $2n+1$ coefficients, les *coordonnées* de v^n.

3. La *composition* (Ueberschiebung) $\alpha^{\text{ième}}$ des formes réalisantes de deux multipèdes v^n et v^m est réalisante; elle définit un multipède $v^{n+m-\alpha}$ qui sera nommé *produit* $\alpha^{ième}$ *des multipèdes* v^n et v^m et qui sera désigné par $v^n{}_{\dot\alpha} v^m$.

Posons $v^n{}_{\dot 0} v^m = v^n v^m$ et le *produit scalaire des n-pèdes* u^n et v^n : $u^n{}_{\dot n} v^n = u^n \cdot v^n$. Pour deux vecteurs u, v on a les produits uv, $u_{\dot 1} v$, $u \cdot v$ qui sont respectivement le bipède contenant les vecteurs u et v, le produit vectoriel et deux fois le produit scalaire ordinaire de u et v.

4. On sait que chaque transformation du *groupe* G qui contient les rotations R autour de O et les homothéties avec le centre O peut être représentée par une transformation linéaire des variables binaires ξ, η. Les compositions de deux formes étant des invariants binaires simultanés des formes, les produits de deux multipèdes sont G-invariants simultanés de ces multipèdes.

Il suit d'un théorème fondamental de M. Gordan que chaque multipède M qui est G-invariant, rationnel et entier dans les coordonnées (voir n° 2) des multipèdes v^n, v^m, ... peut être trouvé seulement à l'aide de formations des produits définis ci-dessus. Un multipède M quelconque est exprimable par les multipèdes en nombre fini du *système complet des multipèdes* v^n, v^m, ... Le système complet de plusieurs vecteurs se compose par exemple d'eux-mêmes, de leurs produits scalaires, vectoriels et triples de la forme $u_{\dot 1} v \cdot w$ (cf. *H. Burkhardt* pour les M qui sont des vecteurs). Le système complet d'un bipède $b = a^2$ contient : b, le bipède $h = \frac{1}{2} b_{\dot 2} b$, le tripède $t = b_{\dot 1} h$ et les apèdes $g_2 = \frac{1}{2} b \cdot b$, $g_3 = \frac{1}{3} b \cdot h$.

5. L'équation $v'^n = \sum_x a^x{}_{\dot x} v^n$, où les a^x sont des multipèdes donnés, définit les transformations L linéaires de v^n en v'^n.

Chaque *déformation* D *infiniment petite* par exemple peut être écrite :

$$v' = a^2{}_{\dot 2} v + a_{\dot 1} v + \tfrac{1}{3} a^0 v,$$

où $a_0 = 0$ signifie la dilatation cubique, le vecteur a détermine la rotation à O et le *bipède* a^2 *détermine justement le changement de figure dû aux glissements de* D.

6. Chaque scalaire S^ν, linéaire dans ν vecteurs v_λ, peut être trouvé par

l'addition des produits scalaires de multipèdes l (tous polaires ou tous axials) qui sont P-invariants de S^ν et des multipèdes P-invariants des v_λ qui sont du $\nu^{\text{ième}}$ degré et linéairement indépendants. Ces l définissent S^ν; chaque multipède P-invariant de S^ν est invariant simultané des l (¹). Si S^ν est dérivé d'un phénomène physique, les l de S^ν sont des *multipèdes immanents du milieu* selon ce phénomène, suppléant les constantes correspondantes du milieu (²).

On a

(I) $$S^2 = l^2 \cdot uv + l \cdot u_1 v + l^0 uv.$$

La forme linéaire en v et D pure, donnée par b et θ (cf. nº 5) est :

(II) $$l^3 \cdot vb + l^2 \cdot v_1 b + l \cdot v_2 b + l' \cdot v\theta.$$

La forme quadratique respectivement cubique en D pure est :

(III) $$e^4 \cdot b^2 + e^2 \cdot b\theta + e_1^2 \cdot h + e^0 g_2 + e_1^0 \theta^2,$$

(IV) $$c^6 \cdot b^3 + c^4 \cdot b^2\theta + c^3 \cdot t + c^2 \cdot bg_2 + c_1^2 \cdot h\theta + c_2^2 \cdot b\theta^2 + c^0 g_3 + c_1^0 g_2\theta + c_2^0 \theta^3.$$

7. Pour déterminer tous les S^ν *automorphes* S_a^ν, admettant un groupe C (³), on détermine les divers systèmes automorphes des multipèdes l de S^ν. On classifie d'abord le l immanent du plus haut ordre selon le C qu'il admet; les autres l doivent s'accommoder à ce C.

Les S_a^2 de (I), où u, v sont de même espèce et les l sont axials (divers phénomènes physiques) peuvent avoir un l^2 : 1. général; 2. spécial; 3. $\equiv$ o. Le C correspondant est le groupe : 1_a. l'identité; 1_b. C^2 cyclique, 1_c. V (Vierergruppe); 2. des R autour de l^2; 3. de toutes les R. Ce sont en même temps tous les cas de S_a^2 symétriques, si $l \equiv$ o. Pour les S_a^2 asymétriques, le vecteur l, quand il doit admettre le C de l^2, n'entre qu'au cas 1 et puis aux cas 1_b et 2 tombant sur l'axe.

Si u, v dans I sont d'espèces différentes (W. Voigt, *Optique des cristaux hémimorphes*) et si les l sont polaires, on obtient outre les cas trouvés ci-dessus les cinq cas suivants avec des plans S et par suite avec $l^0 =$ o : l^2 orthogonal et (a) ayant son vecteur polaire (voir nº 1) dans S et son vecteur axial orthogonal à S (l dans S); (b) tombant

---

(¹) Théorèmes analogues pour des multipèdes linéaires en plusieurs multipèdes ou plusieurs L. — Les l d'un scalaire S^ν donné peuvent se déterminer à l'aide du développement en série de Clebsch et Gordan d'une forme à plusieurs variables binaires.

(²) Les multipèdes immanents d'inertie d'un solide tournant autour de O sont par exemple un bipède et un apède.

(³) Groupe constitué par des transformations cristallographiques : rotations R, symétries par rapport à des plans S passant par O, transformations R_S (R suivie d'une symétrie par un plan S normal à l'axe de R).

dans S de R_8^4 ($l \equiv 0$); (a'), (b') admettant de plus C^2 autour de sa normale; $l^2 \equiv 0$, c) toutes les R autour de l et S par l.

Il est aussi aisé de trouver tous les II automorphes, par exemple si les l sont tous polaires (W. Voigt, *Piézoélectricité*) par la classification du tripède l^3.

8. Le *potentiel élastique d'un milieu anisotrope* E a la forme III. Les cinq multipèdes e^σ élastiques, immanents à E, suppléent les 21 coefficients élastiques.

On trouve tous les dix cas d'automorphisme élastique en classifiant seulement e^4 selon le C admis : 1° e^4 est général; e^4 contient deux bipèdes qui ont en commun 2° une, 3° toutes les droites de symétrie qui sont 4° de plus congruentes et 5° de plus orthogonales; e^4 contient 6° un tripède régulier dont l'axe est le quatrième vecteur de e^4; e^4 est 7° spécial et 8° $e^4 \equiv 0$. Le groupe C correspondant contient : l'identité, C^2, V, C^4 ou D^4 (groupe diédrique), le groupe octaédrique, C^3 ou D^3, toutes les R autour de e^4, toutes les R; e^2, e_1^2 s'accommodent à ces C. En exprimant les e^4, e^2, e_1^2 par leurs formes F (voir n° 2) on obtient les scalaires invariants dont le potentiel peut être dérivé linéairement (cf. *Somigliana*). Dans le cas 7° d'un *axe d'isotropie élastique* le potentiel prend la forme $\alpha_1 a^4 \cdot b^2 + \alpha_2 a^2 \cdot b\theta + \alpha_3 a^2 \cdot h + \alpha g_2 + \alpha' \theta^2$, où les α sont des constantes et a est un vecteur de longueur 1 sur l'axe. Les cinq produits scalaires entrants sont exprimables linéairement par les invariants de rotation de Beltrami. Le cas 8° donne l'*isotropie complète;* le potentiel prend la forme $\alpha g_2 + \alpha' \theta^2$, justement celle de Helmholtz.

L'hypothèse de Poisson et Cauchy exigerait pour un milieu quelconque la relation $6\alpha' = 5\alpha$ (qui donne l'équation $\lambda = \mu$ de Cauchy) et la relation $7e_1^2 = 12e^2$ entre les bipèdes élastiques.

9. En additionnant III et IV on obtient le *potentiel élastique cubique* de E et les neuf multipèdes cubiques c^τ, élastiquement immanents de E.

M. Somigliana a démontré qu'il y a des potentiels cubiques qui contredisent la loi fondamentale de la *rationalité des indices*. Nous trouvons le cas général de la même propriété, dépendant encore de 18 constantes, comme : le 6-pède c^6 contient un 5-pède régulier c^5 et un vecteur qui tombe sur l'axe de c^5, les autres e^σ, c^τ deviennent spéciaux et tombent sur cet axe. Tous les autres cas du potentiel cubique ne contredisent pas la loi susdite. Entre eux, on trouve le cas du groupe C^6 cyclique, échappant pour un potentiel quadratique, si le 6-pède c^6 est régulier et si son axe contient les autres multipèdes. Si E est isotrope, le potentiel (cf. *W. Voigt*) prend la forme

$$\alpha g_2 + \alpha' \theta^2 + \beta g_3 + \gamma g_2 \theta^2 + \delta \theta^3.$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une classe de séries entières*. Note de M. **Michel Petrovitch**, présentée par M. Émile Picard.

Il existe une infinité de séries

$$a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \ldots \tag{1}$$

à coefficients réels positifs et tels que l'équation algébrique en z, obtenue en égalant à zéro la somme de k premiers termes de (1), ait toutes ses racines réelles, quel que soit k. Certaines propositions de Laguerre *Sur les équations algébriques* [1] permettent même, quand on connaît une quelconque des telles séries, d'en déduire une infinité.

Appelons, pour abréger, *série* $\Omega(z)$ toute série (1) satisfaisant aux conditions précédentes; nous en indiquerons ici quelques particularités.

En désignant par $\zeta_1, \zeta_2, \ldots, \zeta_n$ les valeurs absolues des inverses des racines de l'équation algébrique

$$a_0 + a_1 z + \ldots + a_n z^n = 0,$$

on aura

$$\frac{a_n}{a_0} = \zeta_1 \zeta_2 \ldots \zeta_n,$$

$$\frac{a_1}{a_0} = \zeta_1 + \zeta_2 + \ldots + \zeta_n.$$

Les quantités ζ_i étant toutes réelles et positives, la proposition classique sur la moyenne géométrique conduit à l'inégalité

$$\sqrt[n]{\frac{a_n}{a_0}} \leq \frac{1}{n} \frac{a_1}{a_0},$$

d'où l'on conclut que *le coefficient* a_n *de toute série* $\Omega(z)$ *est au plus égal à*

$$\frac{a_0}{n^n}\left(\frac{a_1}{a_0}\right)^n.$$

Par suite, *toute série* $\Omega(z)$ *représente une fonction entière de* z *du genre zéro ou un.*

L'inégalité précédente fait aussi voir que pour toute valeur réelle ou ima-

---

[1] *Œuvres*, t. I, p. 33-36, 199-206.

ginaire de z *le module de* $\Omega(z)$ *est inférieur à*

$$a_0 + a_1 r G\left(\frac{a_1 r}{a_0}\right),$$

où $r = |z|$ *et où* $G(z)$ *représente la transcendante entière*

$$G(z) = \sum_0^\infty \frac{z^n}{(n+1)^{n+1}}.$$

L'expression de $G(z)$ sous la forme

$$G(z) = \int_0^1 e^{z t \log \frac{1}{t}} dt$$

conduit alors à de nombreux résultats dont voici quelques-uns, les plus immédiats.

On a d'abord l'inégalité

$$G(r) < e^{\frac{r}{e}},$$

ce qui montre que l'*expression*

$$a_0 + a_1 r e^{\frac{a_1 r}{a_0 e}}$$

fournit aussi une limite supérieure du module de $\Omega(z)$.

D'après une proposition connue (¹) les coefficients d'une série $\sum a_n z^n$ à coefficients positifs représentant une fonction entière du genre *zéro* ou *un* sont inférieurs aux coefficients correspondants de la série

$$a_0 e^{\frac{a_1 z}{a_0}}.$$

Nous remarquerons que les limites supérieures de a_n et du module de $\Omega(z)$, que nous venons de trouver, sont inférieures à celles fournies par cette dernière proposition et, par suite, *plus précises* que celles-ci.

La fonction $\Omega(z)$ croît indéfiniment pour les valeurs positives de z indéfiniment croissantes. Or, l'application de la formule classique de Laplace relative aux valeurs des intégrales de la forme

$$\int_a^b u(t)[r(t)]^n dt,$$

(¹) Borel, *Leçons sur les fonctions entières*, p. 34-36.

pour n très grand, conduit à l'égalité asymptotique

$$G(z) \sim \sqrt{\frac{2\varpi}{e}} \frac{e^{\frac{z}{e}}}{\sqrt{z}},$$

laquelle, combinée avec les inégalités précédentes, montre qu'*une série* $\Omega(z)$ *quelconque croît moins vite que la fonction*

$$\frac{A e^{\alpha z}}{\sqrt{z}}$$

où A *et* α *sont des constantes ayant pour valeurs*

$$A = a_1 \sqrt{\frac{2\varpi a_0}{e a_1}}, \qquad \alpha = \frac{a_1}{e a_0}.$$

Une proposition démontrée antérieurement [1], combinée avec les inégalités qui précèdent, conduit aux résultats suivants : *les zéros d'une série* $\Omega(z)$ *quelconque sont plus grands en valeur absolue que*

$$C \frac{a_0}{a_1},$$

C *étant la constante numérique*

$$C = \frac{1}{\sqrt{\sum_0^\infty n^{-2n}}} = 0{,}696\ldots$$

et, d'une manière plus générale, *le produit des valeurs absolues des m premiers zéros de* $\Omega(z)$ *est plus grand que*

$$C \left(\frac{a_0}{a_1}\right)^m.$$

On conçoit, d'ailleurs, facilement que les inégalités indiquées permettent des nombreuses applications des résultats récents sur les séries de Taylor aux séries $\Omega(z)$ dont il est ici question.

---

[1] M. PETROVITCH, *Bull. de la Soc. math. de France,* t. XXIV, 1901, p. 303-312. — E. LANDAU, *Bull. de la Soc. math. de France,* t. XXXIII, 1905, p. 251-261.

GÉOGRAPHIE. — *La projection de Lagrange appliquée à la Carte de la Russie d'Europe.* Note de M. N. DE ZINGER, présentée par M. Bouquet de la Grye.

Dès 1856, M. Tchébichef a démontré, dans deux Mémoires sur la construction des cartes géographiques, un principe essentiel pour la théorie des projections selon lequel, de toutes les représentations conformes d'un pays, la meilleure, au point de vue du changement de l'échelle, est la projection où l'échelle ne varie pas tout le long du contour du pays. D'après ce principe, dans tous les cas, quand le pays donné n'est pas très grand et que sa figure ne s'éloigne pas trop d'une ellipse, la projection de Lagrange doit être préférée à toutes les autres, parce que les courbes d'égales échelles ont à peu près une figure elliptique (ou d'autres figures de second ordre) plus ou moins étendues le long des méridiens ou le long d'un axe perpendiculaire au méridien, selon le choix de la constante de cette projection.

Si l'on prend le point central d'un pays avec une latitude φ_0 comme point de départ et le méridien comme un des axes de coordonnées sphériques x et y, alors (d'après Tchébischef) les lignes d'égales échelles seront représentées par l'expression suivante :

$$(1-A)\left(\frac{x^2}{2}\right)^2+(1+A)\left(\frac{y}{2}\right)^2=\frac{m}{m_0}-1=\mu,$$

où μ représente l'augmentation relative de l'échelle m comparativement à sa valeur m_0 au point central, la valeur A dépend de la latitude φ_0 et d'un coefficient de la projection C ; leur relation est la suivante :

$$A=(C^2-1)\sec^2\varphi_0.$$

Les points (x, y) du contour elliptique du pays avec les demi-axes donnés a et b doivent satisfaire à cette équation, si les axes sont orientés selon les méridiens et perpendiculairement; partant, les valeurs de A et puis de C peuvent être trouvées par la résolution de la fonction suivante :

$$\mu_{\max}=(1-A)\left(\frac{a}{2}\right)^2-(1+A)\left(\frac{b}{2}\right)^2$$

$$A=\frac{a^2-b^2}{a^2+b^2} \qquad \text{et} \qquad C^2=1+A\cos^2\varphi_0\,;$$

et la plus grande valeur de $\mu_{\max}$ pour le contour correspondant sera :

$$\mu_{\max}=\frac{1}{2}\cdot\frac{a^2 b^2}{a^2+b^2}.$$

Ainsi pour la Russie d'Europe, pour la Transcaucasie et la partie méridionale de la Nouvelle-Zemble le demi-axe de méridien a de la plus petite ellipse qui l'embrasse se trouve être de 19°; l'axe perpendiculaire $b = 14°,5$ et le centre de l'ellipse est sur le parallèle de $56° = \varphi_0$. Alors on trouve les valeurs approchées de C et de μ_{max} :

$$C = 1,04 \qquad \text{et} \qquad \mu_{max} = 0,020.$$

Si l'on adoptait la projection stéréographique ($C = 1$) la différence des échelles dans les mêmes conditions serait $\mu_{max} = 0,026$; pour une projection conique (Gauss) $\mu_{max} = 0,847$.

Voilà pourquoi, quand il fut question à la Société de Géographie impériale russe de reconstruire la carte de la Russie d'Europe à l'échelle de 1 : 1640000 (sous la rédaction de M. J. de Schokalsky), on adopta la projection de Lagrange avec la valeur de $C = 1,04$ et les coordonnés du point central: $\varphi_0 = 55°$ et $L_0 = 42°$ (de Green.), la plus petite valeur de $\frac{m}{m_0}$ pour ce point $= 0,994$. Cette dernière est égale à l'unité sur un contour ayant la figure d'un œuf embrassant le golfe de Finlande et les parties des mers Blanche, Caspienne et d'Azof. Les plus grandes valeurs de $1,010 : 1,014\left(\frac{m}{m_0}\right)$ se trouvent en Pologne, à la frontière norvégienne, à la Nouvelle-Zemble, au nord de la chaîne de l'Oural et au sud de l'embouchure de la rivière Koura en Transcaucasie.

Il est intéressant de remarquer qu'en Suisse on s'occupa dernièrement de la même question : recherche d'une meilleure projection que celle de Bonn. Comme ce pays peut être entouré par une ellipse, ayant son centre au point $\varphi_0 = 46°45'$ et $L_0 = 8°$, avec un demi-axe du méridien $a = 1°3'$ et $b = 1°44'$, on trouve en adoptant la projection de Lagrange :

$$C = 0,885 \qquad \text{et} \qquad \mu_{max} = 0,00012;$$

tandis que celles de Gauss et de Mercator (avec un axe incliné) donnent $\mu_{max} = 0,00015$ et pour la projection stéréographique on aura $\mu_{max} = 0,00020$.

On peut ajouter que toutes les formules de la projection de Lagrange deviendraient beaucoup plus simples et les contours d'égales échelles plus près des ellipses si l'on adopte $\varphi_0 = 0$. Dans ce cas nous aurions une projection de Lagrange avec axe incliné qui pourrait être employée avec profit pour les cartes des pays qui sont étendus le long d'une ligne coupant le méridien sous un angle autre que 90°; il faudrait alors transformer les

coordonnées géographiques de tous les points du réseau géographique de la projection selon le cas.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la mobilité des ions produits par la lampe Nernst.* Note de M. L. **Bloch**, présentée par M. Lippmann.

La conductibilité de l'air au voisinage des métaux et des oxydes métalliques incandescents est un fait établi par de nombreuses recherches [1]. Mais la mobilité des ions qui se produisent dans ces circonstances a été peu étudiée. Dans le cas du platine incandescent, Mac Clelland [2] a trouvé des mobilités beaucoup plus faibles que celles des ions produits par les rayons Röntgen. Nous avons cherché à déterminer la mobilité des ions produits par le filament Nernst, c'est-à-dire par un mélange d'oxydes incandescents.

La lampe Nernst employée ($0^{amp.},5$, 95^{volts}) porte un brûleur dernier modèle composé d'une spirale de chauffage aplatie reposant sur un socle en porcelaine et d'un filament proprement dit placé à une distance de 1^{mm} environ au-dessus de la spirale. Pendant la période de chauffage, la spirale seule est incandescente, et l'on peut constater qu'elle donne déjà lieu à une ionisation notable. Nous avons essayé d'étudier cette ionisation en nous servant d'une lampe hors d'usage dont le filament avait été détruit. Mais on est arrêté dans les mesures par le fait que la spirale de chauffage n'a pas été prévue pour supporter longtemps un courant intense et vient à brûler au bout d'un temps variable. Toutes les expériences qui suivent portent sur l'ionisation due au filament seul.

La méthode employée est la méthode ordinaire des courants gazeux. L'aspiration des gaz se fait au moyen d'une trompe à eau. La lampe est placée sous un chapeau de porcelaine muni d'une tubulure latérale, également en porcelaine, qu'on rattache directement par un caoutchouc très court au tube à mobilités. On a dû renoncer à l'emploi d'un chapeau métallique pour éviter les échauffements excessifs par conduction, qui sont une cause d'irrégularité dans les mesures. Les lectures de courants se font au moyen d'un électromètre Curie très sensible. Les débits gazeux sont directement fournis par un compteur à gaz.

Il est possible de se servir du tube à mobilités soit pour construire des courbes de saturation, soit pour construire les courbes de Zeleny. Les premières représentent la variation du courant recueilli dans un condensateur cylindrique en fonction du voltage,

---

(1) Mac Clelland, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, t. X, 1900, p. 241 et t. XI, 1901, p. 296. — Richardson, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, t. XI, 1902, p. 286. — Wehnelt, *Ann. de Phys.*, t. XIV, 1904, p. 425. — *Phil. Mag.*, t. X, juillet 1905.

(2) *Loc. cit.*

les secondes représentent la variation en fonction du voltage du courant recueilli dans la seconde partie d'un condensateur cylindrique double. Chacune de ces deux sortes de courbes, qui se contrôlent l'une l'autre, permet une mesure des mobilités.

Pour éviter qu'une partie des ions ne se perde avant d'atteindre le tube à mobilités, il conviendrait de supprimer tout champ électrique entre le filament et le chapeau. Cette condition ne peut être réalisée parce que le filament lui-même est le siège d'une variation de potentiel. Il importe du moins que le champ parasite reste *invariable* au cours des expériences. A cet effet, on tapisse *intérieurement* le chapeau d'une feuille de clinquant reliée au tube; on relie en même temps au tube (sans interposition de résistances liquides) un des pôles du filament, ainsi que la garniture métallique de la lampe. De cette façon, lorsqu'on fait varier le potentiel du tube à mobilités, le champ électrique qui environne la lampe demeure invariable.

Dans ces conditions on constate que *les phénomènes dépendent essentiellement du pôle du filament relié au tube* [1] :

1° Pôle positif relié au tube : le courant négatif est *énorme,* le courant positif *sensiblement nul.*

2° Pôle négatif relié au tube : le courant positif est *énorme,* le courant négatif est très notable, mais beaucoup *moins grand* que dans le cas précédent.

Ces phénomènes peuvent s'interpréter, au moins dans leurs grandes lignes, en faisant intervenir le champ électrique qui existe entre le filament et le chapeau. D'ailleurs les effets fournis par les ions négatifs se sont trouvés exactement les mêmes, à l'intensité près, quel que soit le pôle de la lampe relié au chapeau.

Afin d'éliminer les effets perturbateurs dus à l'échauffement progressif du chapeau et du tube, on a construit les courbes de saturation en procédant d'abord par voltages croissants, puis par voltages décroissants, et prenant la moyenne des deux séries. Les courbes de Zeleny ont été construites en n'allumant la lampe que pendant le temps d'une lecture et laissant refroidir 10 ou 15 minutes entre deux lectures. Les résultats obtenus par les deux procédés sont parfaitement comparables.

L'inspection des courbes de saturation, comme celle des courbes de Zeleny, montre que les ions présents dans l'air puisé au voisinage de la lampe Nernst n'ont pas tous même mobilité, sans doute parce que l'appareil n'a

---

(1) M. Fleming (*Phil. Mag.*, mai 1906), en plaçant une lampe Nernst dans l'axe d'un cylindre métallique, dit n'avoir observé qu'une conductibilité unipolaire (négative) du filament vers le cylindre.

pas partout la même température. Les mobilités moyennes, tant des ions négatifs que des ions positifs, semblent voisines de $0^{mm},30$, avec des valeurs qui peuvent atteindre $0^{mm},35$ pour les ions les plus mobiles, et descendre au-dessous de $0^{mm},15$ pour les ions les moins mobiles (qui sont aussi les moins nombreux).

Il était intéressant de rechercher si la mobilité moyenne varie lorsque au lieu de la mesurer *à chaud* on la mesure *à froid*.

A cet effet, le chapeau de porcelaine est directement relié à un grand récipient métallique d'une capacité de 50^{l} environ. Les gaz qui ont traversé ce récipient passent par un serpentin en cuivre muni d'un réfrigérant à eau, où ils achèvent de se refroidir. Ils sont reçus dans un second récipient, d'une capacité de 65^{l} environ, et passent de là dans l'appareil à mobilités, semblable à celui qui a été employé jusqu'ici, mais de capacité beaucoup plus grande. Le chapeau garni de métal, les deux récipients, le serpentin et l'un des pôles du filament sont reliés au sol. Le second récipient est relié au tube par un raccord de caoutchouc de 50^{cm} de longueur, et le champ parasite assez faible qui existe dans cette région est sans action appréciable sur les ions qui ont perdu une grande partie de leur mobilité.

Les courbes de saturation obtenues dans ces conditions, en opérant sur les gaz complètement refroidis, ont une allure semblable à celle des courbes obtenues à chaud, seulement les voltages qui correspondent au même degré de saturation sont 5 fois supérieurs à ce qu'ils étaient auparavant. En faisant cette réduction, tenant compte du changement de capacité de l'appareil et de la nouvelle valeur du courant gazeux, on obtient des mobilités voisines de $0^{mm},02$. La mobilité obtenue à froid est donc du même ordre que celle qui a été déterminée pour les gros ions dans le cas des gaz de la flamme [1].

ÉLECTRICITÉ. — *L'étude expérimentale des transmissions télégraphiques.* Note de M. **Devaux-Charbonnel**, présentée par M. H. Poincaré.

L'étude des phénomènes qui accompagnent la propagation du courant est des plus importantes pour la télégraphie. Si l'on connaissait le rôle joué par les constantes de la ligne et de l'appareil, on pourrait, en les modifiant, améliorer les transmissions d'une manière rationnelle. La question a

---

(1) Voir E. Bloch, *Journal de Physique*, nov. 1905.

bien été résolue d'une façon générale au point de vue mathématique, mais elle n'a pas encore reçu une forme qui permette de l'adapter commodément aux cas assez compliqués de la pratique. En l'état actuel de nos connaissances, une étude expérimentale paraît être appelée à rendre des services aussi bien au praticien pour le renseigner sur le rôle des organes qu'il a à utiliser qu'au théoricien pour le fixer sur l'ordre d'importance des différents facteurs du problème.

Nous avons cherché à nous rendre compte, au moyen de l'oscillographe de M. Blondel, des diverses phases de la propagation du courant et nous donnons ci-après les premiers résultats auxquels nous sommes arrivé.

Vitesse de propagation. — Le front de l'onde se propage avec la vitesse que lui assigne la théorie. On sait qu'en désignant par γ et λ la capacité de la self-induction par unité de longueur cette vitesse est

$$v = \frac{1}{\sqrt{\gamma\lambda}}.$$

On déduit des valeurs déterminées expérimentalement :

	Lignes en cuivre.	Lignes en fer.
γ.	0,009 microfarad par kilomètre	0,009 microfarad par kilomètre
λ.	0,002 henry par kilomètre	0,006 henry par kilomètre
v.	236000^{km} par seconde	136000^{km} par seconde

Cette vitesse est bien celle que donne l'expérience. Elle est inférieure à celle de la lumière, parce que le conducteur n'est pas isolé dans l'espace. La capacité est augmentée de près de moitié, à cause des surfaces conductrices voisines et, pour le fer, la self-induction est triplée à cause de la perméabilité du métal.

Ligne sans appareil. — Quand il n'y a aucun appareil sur la ligne, dès que le front de l'onde arrive à l'extrémité, le courant apparaît avec une valeur assez grande, supérieure parfois à la moitié de celle qui correspond au régime permanent. La courbe présente un maximum quand la quantité

$$\delta = \frac{2\pi}{R}\sqrt{\frac{L}{C}}$$

est voisine de 3 (R, L et C représentent la résistance, la self-induction et la capacité totales).

La période variable paraît terminée au temps

$$\theta = \sqrt{CL}.$$

Ligne avec appareil. — En local, sur un circuit ne comprenant qu'une pile et un appareil, le régime permanent est atteint en pratique au bout du temps

$$t = 4\frac{L_1}{R_1}$$

(R_1 et L_1 résistance et self-induction de l'appareil).

Quand l'appareil est relié à une ligne aérienne, ce temps est considérablement réduit. La durée du régime variable paraît pouvoir être représentée par la formule

$$T = \sqrt{CL} + \frac{3}{4}\frac{L_1}{R_1}.$$

Cette formule, d'un caractère essentiellement empirique, a été vérifiée pour des lignes composées de parties aériennes de 200^{km} à 1000^{km}, comprenant une section souterraine de 7^{km} à 8^{km} à chaque extrémité et accouplées à des appareils Morse et Baudot.

Elle a une certaine importance, car l'expérience montre que, pour être correctement reçus, les signaux doivent se succéder à un intervalle tel que le régime variable qui correspond à l'un d'eux soit achevé au moment où le suivant apparaît. Le temps T représente donc en pratique la durée la plus courte que l'on puisse donner à un signal et, par conséquent, il définit la vitesse de transmission maxima.

Dans toutes les expériences, le facteur δ avait une valeur supérieure à l'unité. La théorie montre que cette condition est nécessaire pour que la self-induction de la ligne joue un rôle utile et compense la capacité. En restant dans ces limites, la vitesse de transmission sera d'autant plus grande que l'on pourra attribuer des valeurs plus faibles à la capacité et à la self-induction. La capacité des lignes aériennes est pratiquement indépendante de la nature et du diamètre du fil, mais la self-induction est plus élevée pour les lignes en fer. Les lignes en cuivre présentent donc un avantage marqué sur ces dernières.

Pour les lignes souterraines et sous-marines, la valeur élevée de la capacité nuit à la vitesse des transmissions. Il y aura intérêt à les modifier, de manière à leur donner des qualités semblables aux lignes aériennes. On a déjà proposé d'augmenter artificiellement leur self-induction en intercalant des bobines sur le conducteur ou en l'enveloppant d'un ruban de fer doux. Si l'on pouvait donner à δ une valeur voisine de l'unité, on arriverait à

tripler le rendement des lignes de moyenne longueur et à doubler celui des plus grands câbles sous-marins.

Quant à la résistance, et le fait est digne de remarque, elle ne semble jouer qu'un rôle secondaire dans la durée du régime variable et n'intervenir que pour fixer la valeur du courant en régime permanent.

Pour le récepteur, sa capacité, toujours très faible, paraît négligeable en pratique. Il intervient, par sa constante de temps, dans la valeur de T et il en constitue, en général, la part principale. Un relais Baudot ordinaire y introduit la valeur 0,0052 seconde, alors qu'une ligne en cuivre de 500^{km} ne donne que 0,0021. Il y a donc le plus grand intérêt, pour la télégraphie rapide, à trouver des récepteurs dont la self-induction soit aussi réduite que possible.

PHYSIQUE. — *Sur la relation qui existe entre la résistance électrique et la viscosité des solutions électrolytiques.* Note de M. **P. Massoulier**, présentée par M. J. Violle.

J'ai déjà montré [1], après beaucoup d'autres expérimentateurs, que la résistance électrique et la viscosité des solutions électrolytiques éprouvent des variations de même sens et de même ordre de grandeur. Mais tandis que les variations obtenues, en général, par changement de la concentration ou de la température, ou en employant des mélanges d'eau et d'alcool sont assez faibles, j'ai pu opérer dans de plus larges limites en utilisant comme solvants du sulfate de cuivre des mélanges d'eau et de glycérine.

J'ai eu depuis l'occasion de reprendre cette étude sur des solutions de chlorure de potassium : 1° dans ces mêmes mélanges d'eau et de glycérine; 2° dans de l'eau épaissie avec du sucre.

1° Les expériences sur les mélanges d'eau et de glycérine ont été effectuées à 0° avec des dilutions correspondant à une molécule-gramme de chlorure dans 20^l, 40^l, 80^l et 160^l, et des solvants renfermant des volumes de glycérine égaux à 0, 1, 2, 3, 4 dixièmes du volume de la solution. En désignant par V les viscosités des solvants qui, pratiquement, sont les mêmes que celles des solutions, par C_{20}, C_{40}, C_{80}, C_{160} les conductibilités

(1) *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 773.

relatives aux diverses dilutions, les résultats obtenus sont représentés par le Tableau ci-dessous :

Glycérine.	0.	$\frac{1}{10}$.	$\frac{2}{10}$.	$\frac{3}{10}$.	$\frac{4}{10}$.
V...............	28	40	60	94	157
C_{20}...............	1036	768	566	380	240
$C_{20}.V$............	290	307	340	357	377
C_{40}...............	1062	796	579	392	250
$C_{40}.V$............	297	318	347	368	392
C_{80}...............	1081	816	580	398	252
$C_{80}.V$............	303	326	348	374	396
C_{160}..............	1097	823	583	405	249
$C_{160}.V$...........	307	329	350	381	391

Pour une dilution donnée les produits C.V ne sont donc pas constants, c'est-à-dire que la résistance n'est pas proportionnelle à la viscosité; mais, tandis que la viscosité varie de 28 à 157, soit de 1 à 5,6, la conductibilité éprouve des variations de sens contraire et de même ordre et le produit C.V ne varie que fort peu : les variations relatives de ce produit sont seulement de 0,34, 0,32, 0,30, 0,27 de ses valeurs primitives respectives pour les dilutions de 20^l, 40^l, 80^l, 160^l.

2° Des expériences sur les mélanges d'eau et de sucre ont été effectuées à 25°; les solutions renferment une proportion de sucre qui croît de 0 à 30 pour 100 et la dilution correspond toujours à une molécule-gramme de chlorure de potassium dans 100^l.

Dans ces conditions, les viscosités ont varié de 238 à 588, soit de 1 à 2,4; les résistances de 135,5 à 263, soit de 1 à 1,94; les produits C.V de 176 à 223, ce qui ne représente qu'une variation relative de 0,31.

Dans aucun des cas étudiés il n'y a donc proportionnalité rigoureuse entre les variations de résistance et de viscosité, ce qui s'explique fort bien par ce fait que l'ionisation, dont dépend essentiellement la conductibilité électrique, doit être influencée par les variations de composition du dissolvant.

Toutefois la première série d'expériences montre que le produit C.V est d'autant moins variable que la solution saline est plus diluée et, par suite, que l'on approche davantage de l'ionisation complète. On serait donc conduit à opérer avec des dilutions considérables si la conductibilité propre du solvant n'introduisait alors des perturbations notables qui suffisent peut-être à expliquer les faibles accroissements que j'ai toujours observés pour

le produit CV à mesure que le solvant s'enrichit en glycérine ou en sucre.

Quoi qu'il en soit, nous sommes bien en présence d'un phénomène important et général et je me propose d'en faire une étude aussi détaillée et aussi complète que possible.

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de la pression et de la forme de la décharge sur la formation de l'ozone.* Note de **M. A. Chassy**, présentée par M. Lippmann.

Hautefeuille et Chappuis ont reconnu que, si l'on diminuait la pression de l'oxygène soumis à l'action de l'effluve, la production d'ozone était légèrement ralentie. Pour étudier complètement ce phénomène, il faut distinguer deux ordres de faits, bien différents, comme je l'ai montré dans mes Notes antérieures : 1° la rapidité initiale de la formation d'ozone; 2° la limite atteinte quand la quantité d'ozone cesse d'augmenter.

J'ai montré en effet que la quantité d'ozone formée par unité de temps, ou vitesse de formation de l'ozone, décroît peu à peu, à mesure que la proportion d'ozone augmente, pour tendre vers zéro quand on s'approche de la limite. Cette vitesse dépend de la tension électrique, mais la limite, c'est-à-dire la proportion maximum d'ozone que l'on puisse obtenir, n'en dépend pas, pourvu que l'on ait dépassé la tension critique au-dessous de laquelle on n'observe pas de formation sensible d'ozone.

L'appareil employé se compose d'un ozoniseur de même genre que celui de M. Berthelot et communiquant avec l'une des branches d'un manomètre différentiel à acide sulfurique. L'autre branche du manomètre communique avec une ampoule fermée, placée à côté du tube à ozone, dans un grand bain liquide. Pendant le remplissage avec l'oxygène pur, ou lorsqu'on diminue la pression, l'ozoniseur et l'ampoule communiquent ensemble, par un tube à robinet, afin que la pression initiale soit la même dans ces deux récipients. On interrompt cette communication avant de faire passer l'effluve, et la proportion d'ozone formé se déduit de l'indication manométrique. L'emploi d'un bain et de l'ampoule compensatrice permet d'éviter les corrections qui proviendraient des variations de la température ou de la pression extérieure. Pour faire une lecture, il faut attendre que la petite élévation de température de l'oxygène ait disparu; on le reconnaît à la constance de l'indication du manomètre.

J'ai constaté les faits suivants en faisant varier la température depuis 1^{atm} à 1^{cm} de mercure et en maintenant toujours constante la haute tension appliquée au tube à ozone. La quantité d'ozone formée par une première

action de l'effluve, agissant pendant un temps donné et suffisamment court pour qu'on soit dans la période initiale, décroît en même temps que la pression, mais bien moins vite. Ainsi, en passant de la pression 76 à la pression 10^{cm} de mercure, cette quantité initiale diminue seulement de la moitié de sa valeur environ.

La concentration étant définie par le rapport de la quantité d'ozone à la quantité totale d'oxygène, on conclut donc qu'une action de courte durée produit une concentration d'ozone d'autant plus grande que la pression est plus faible. Ainsi, à la pression 10^{cm} de mercure, la concentration obtenue dans l'action initiale est près de 4 fois plus grande que la concentration analogue à la pression 76.

Si l'on prolonge l'action de l'effluve, la concentration croît évidemment, mais, cette fois, d'autant moins vite que la pression est plus faible. A tel point que, si l'on considère maintenant la concentration limite correspondante à une température donnée, on constate qu'elle diminue en même temps que la pression, mais faiblement il est vrai. A 10^{cm} de mercure et à 15°, elle serait environ la moitié de la concentration limite à la pression 76. Quant à la quantité totale maximum d'azone formé à cette pression, elle serait donc environ 15 fois plus petite qu'à la pression 76. Si les concentrations limites étaient les mêmes, ces quantités totales seraient seulement dans le rapport des pressions correspondantes. Ces concentrations maximums sont d'ailleurs difficiles à déterminer avec précision, car la limite est excessivement longue à atteindre et les plus petites traces d'impuretés modifient considérablement le résultat.

Tous les faits précédents sont un peu complexes et ne concernent que les cas où la pression n'est pas très faible. Le fait le plus intéressant se produit aux pressions inférieures à 6^{cm} environ. On remarque d'une façon très nette, et tout en maintenant constante la tension entre les armatures liquides, qu'il ne se produit pas d'ozone, quelle que soit la durée de l'expérience. La décharge électrique à la pression de quelques centimètres ne produit donc pas les mêmes effets chimiques que la décharge à une pression plus élevée. Ce n'est pas une simple question de plus ou de moins; il y a une transition brusque entre les modes d'action. Au voisinage de la pression où ce phénomène commence à se produire, on passe sans raison apparente du régime où se produit l'ozone au régime où il ne se produit pas. On a souvent constaté d'ailleurs, dans l'étude des gaz raréfiés, qu'un même tube pouvait, dans certains cas, présenter plusieurs régimes de décharge et qu'on passait facilement de l'un à l'autre. Si la pression est inférieure à 6^{cm} il n'y a jamais d'hésitation; l'ozone ne se produit pas du tout. Comme en outre, à ces basses pressions, la décharge offre l'aspect d'une lueur uniforme, analogue à celle qui se produit dans les tubes de Geissler à vide peu avancé, et différente de l'effluve qui se produit à pression plus élevée, on peut dire,

il me semble, que cette différence dans les actions chimiques correspond au changement d'aspect lumineux.

Si l'on raréfie de l'oxygène ozonisé, on constate qu'en dehors de toute influence électrique il est aussi stable aux pressions inférieures à 6^{cm} qu'à la pression ordinaire. Si l'on soumet alors le gaz à l'action de la décharge on constate que l'ozone est détruit et transformé en oxygène.

J'ai opéré jusqu'à la pression de 1^{cm}. Il serait intéressant d'opérer à pression encore plus basse, mais cela n'est pas possible avec mon appareil dont la sensibilité devient trop faible tandis que les causes d'erreurs augmentent.

On peut supposer que la décharge résulte du mouvement des ions. La vitesse qu'ils prennent sous l'influence du champ est d'autant plus grande que le gaz est plus raréfié. On peut émettre plusieurs hypothèses et admettre, par exemple, que la formation d'ozone est due au choc des ions contre les molécules d'oxygène. On doit alors conclure de ce qui précède que, si la vitesse des ions est trop grande, l'ozone ne se forme plus et, comme conséquence, qu'il en est de même aux pressions, de l'ordre du millimètre, qui règnent ordinairement dans les tubes de Geissler.

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des outremers.* Note de MM. C. **Chabrié** et F. **Levallois**, présentée par M. H. Moissan.

I. Lorsqu'on traite l'outremer bleu ordinaire (15^g) par de l'azotate d'argent (25^g) en présence de l'eau (10^g à 14^g), en tube scellé, en chauffant à des températures constantes et comprises entre 115° et 180° (la température de 140° est la meilleure) pendant un temps compris entre 10 heures et 80 heures, conformément aux procédés décrits dans les beaux travaux de M. de Forcrand et de M. Heumann, on obtient un produit insoluble, une solution et un gaz.

La solution renferme de l'acide sulfurique, du nitrate d'argent qui n'a pas réagi et du *nitrite d'argent* [1]. C'est ce nitrite qui n'a pas été signalé, croyons-nous, dans cette réaction et qui forme ces aiguilles jaunâtres qu'on retrouve disséminées dans la partie insoluble.

---

[1] Le dosage de l'argent a donné 70,40 pour 100, la théorie exigeant 70,50 pour 100, et le produit donne toutes les réactions des azotites. Il ne contient pas de traces de soufre.

Le gaz qui se dégage, lorsqu'on ouvre le tube scellé, est formé de bioxyde d'azote; il provient de l'action de l'argent métallique sur la solution de nitrate d'argent et non pas de la décomposition d'un produit signalé, mais non étudié, qui se produirait dans la réaction.

L'argent métallique est le résultat de la réduction complète du nitrate par l'outremer.

Notre travail montre que le composé cristallisé qu'on observe avant l'ouverture du tube, composé décrit comme instable, n'est autre que le nitrite d'argent stable qui semble seulement disparaître par suite de sa dissémination dans la masse au moment de la détente.

Nous avons de plus noté qu'on peut décolorer notablement l'outremer bleu en le chauffant longtemps (100 heures) avec de l'eau à 200°-300°. Il reste du sulfure de sodium en solution et les parties totalement décolorées ne donnent plus de gaz hydrogène sulfuré lorsqu'on les traite par un acide minéral.

II. Nous avons recherché la proportion d'argent contenu dans l'outremer d'argent lavé à l'eau bouillante, puis avec des solutions d'iodure ioduré et de cyanure de potassium.

Quelles qu'aient été les températures et les durées du chauffage (dans les limites indiquées plus haut), *nous n'avons jamais trouvé plus de* 38,47 *à* 38,56 *pour* 100 *d'argent*, alors que la substitution complète de l'argent au sodium eût exigé 47,95 pour 100 d'argent.

M. de Forcrand a obtenu 46,63 pour 100 en opérant sur d'autres échantillons d'outremer. Le nôtre était le plus bel outremer bleu que l'on puisse se procurer à Paris.

Il semble donc bien résulter de nos recherches qu'*une partie du sodium peut échapper à la transformation en outremer argentique*, quelle que soit d'ailleurs la nature du composé final dans lequel ce sodium reste engagé, et cela laisse forcément subsister un doute sur la formule de l'outremer établie d'après le fait d'une substitution totale.

III. Après avoir reproduit et vérifié l'existence des outremers substitués par des radicaux organiques décrits par MM. de Forcrand et Ballin, nous avons cherché à produire des combinaisons avec les radicaux éthyléniques et avec ceux du naphtalène et du triphénylemethane. Tous ces composés ne semblent pas être des produits susceptibles d'être obtenus purs et par suite définis, ce qui est admis pour ceux des radicaux éthyle, phényle et benzyle.

Il ne paraît donc pas qu'il y ait intérêt, au point de vue des matières

colorantes, à préparer de semblables combinaisons, d'ailleurs d'une couleur variant du jaune peu éclatant au brun.

Ces produits ne sont pas attaqués à froid par l'acide chlorhydrique alors que l'outremer ordinaire donne de l'hydrogène sulfuré. Ils contiennent cependant une fonction sulfure puisque l'outremer de benzyle donne du diphényle-éthylène (caractérisé par son point de fusion) et du soufre par simple chauffage dans le vide.

Calcinés à l'air, ces outremers perdent leur fonction sulfure tandis que l'outremer ordinaire n'est que fort peu altéré dans ces conditions.

Nous avons observé que l'outremer ordinaire est complètement désulfuré à chaud par l'oxyde de mercure.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le siliciure de zirconium* $ZrSi^2$ *et le siliciure de titane* $TiSi^2$. Note de M. **Otto Hönigschmid**, présentée par M. H. Moissan.

Les combinaisons siliciées du zirconium et du titane ont été peu étudiées jusqu'ici. M. E. Wedekind [1] a essayé de réduire l'oxyde de zirconium par le silicium, mais sans arriver à isoler un siliciure bien défini. Quant au siliciure de titane, M. Moissan [2], par la réduction de l'acide titanique au moyen de silicium, a obtenu un composé répondant à la formule TiSi; enfin M. Lévy [3], en faisant agir les vapeurs de chlorure de titane sur le silicium, a isolé le corps Ti^2Si.

Nous avons essayé de préparer les combinaisons siliciées du zirconium par la méthode [4] qui nous avait déjà servi pour l'obtention du siliciure de thorium; nous avons réussi à isoler de la sorte un composé $ZrSi^2$; la méthode aluminothermique, décrite par Holeman [5] pour la préparation de silicium cristallisé, nous a permis d'obtenir le même siliciure de zirconium $ZrSi^2$ et un siliciure de titane analogue $TiSi^2$.

Préparation. — La première méthode de préparation du siliciure de zirconium consiste à chauffer au four Perrot un mélange de 120^g fluosilicate

---

(1) *Berichte der d. ch. Ges.,* t. XXXV, 1902, p. 3929.

(2) *Comptes rendus,* t. CXX, 1895, p. 290.

(3) *Comptes rendus,* t. CXXI, 1895, p. 1148.

(4) *Comptes rendus,* t. CXLII, 1906, p. 157.

(5) *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas,* t. XXIII, 1904, p. 383.

de potassium, 15^g fluorure double de zirconium et de potassium, et 50^g aluminium métallique. Le produit de la réaction se présente sous forme de cristaux métalliques très brillants que l'on peut séparer du culot d'aluminium par des traitements alternatifs à l'acide chlorhydrique et à la potasse. Le siliciure contient encore de faibles quantités d'aluminium dues à la présence d'un alliage cristallisé de zirconium et d'aluminium $ZrAl^3$. Pour éviter autant que possible la formation de cet alliage, j'ai eu recours à la méthode aluminothermique qui permet d'obtenir le siliciure cristallisé en présence de quantités relativement faibles d'aluminium.

Cette seconde méthode peut servir également à la préparation du siliciure de titane; elle consiste à mélanger, dans un creuset de Hesse, 200^g aluminium en poudre, 250^g soufre, 180^g sable fin et 15^g acide titanique (ou 40^g fluorure double de titane et de potassium), puis à recouvrir le tout d'une mince couche de poudre de magnésium; enfin à allumer au moyen d'une pastille de Goldschmidt. Le produit de la réaction est un mélange de cristaux de silicium et de siliciure, le tout aggloméré par un peu d'aluminium; on purifie comme précédemment.

Siliciure de zirconium : *Propriétés*. — Petits cristaux, gris de fer, à éclat métallique très vif. Les cristaux (¹) ont l'aspect de petites colonnes rhombiques, avec un prisme de 53°30′, terminées par un dôme longitudinal et un transversal. La dureté se rapproche de celle du feldspath. Densité à 22° = 4,88. Inaltérable à l'air; en poudre fine, chauffé sur une lame de platine, il brûle avec un vif éclat; le produit de la combustion, attaqué par l'acide fluorhydrique, laisse un résidu brun, formé de silicium amorphe. Il brûle plus facilement dans l'oxygène pur, en laissant un résidu blanc d'oxyde de zirconium et de silice. Le siliciure brûle dans le fluor à une température peu élevée, dans le chlore au-dessus du rouge; il est attaqué par le brome et l'iode à haute température, mais sans incandescence.

Les acides minéraux sont sans action sur le siliciure, sauf l'acide fluorhydrique qui le dissout facilement avec dégagement d'hydrogène. Les lessives de potasse et de soude à 10 pour 100 sont aussi sans action, mais la potasse en fusion le décompose facilement à température peu élevée; le bisulfate de potassium au contraire reste sans action, même au rouge.

(¹) L'examen cristallographique a été fait à ma demande par M. A. Gareiss, préparateur de minéralogie à l'Université allemande de Prague.

Analyse. — On attaque le siliciure pulvérisé par la potasse en fusion et l'on sépare la silice par la méthode ordinaire; mais il reste toujours un peu d'oxyde de zirconium insoluble avec la silice et un peu de silice soluble est entraîné par l'oxyde de zirconium, précipité par l'ammoniaque; on reprend donc séparément les deux précipités tarés, par l'acide fluorhydrique, on évapore à sec et, par différence, on obtient le pourcentage exact de silice; enfin on redissout l'oxyde de zirconium dans l'acide sulfurique et l'on sépare l'aluminium par la potasse en excès; on peut aussi dissoudre le siliciure dans l'acide fluorhydrique et doser dans la solution le zirconium et l'aluminium, la silice étant évaluée par différence.

	1re méthode de préparation.		2e méthode de préparation.		Calculé pour $ZrSi^2$.
Zr (pour 100)..........	62,2	61,2	61,8	62,0	61,5
Si (pour 100)..........	34,1	36,6	38,2	»	38,5
Al (pour 100)..........	3,5	2,5	traces	»	»

Le siliciure de zirconium ainsi préparé correspond donc à la formule $ZrSi^2$.

Siliciure de titane. *Propriétés.* — Petites pyramides tétragonales, d'un gris de fer, de dureté 4-5. Densité à 22° = 4,02. Il s'oxyde très difficilement, même à la flamme d'un bec Bunsen ou dans un courant d'oxygène. Il brûle dans le chlore au-dessous du rouge; il est très lentement attaqué au rouge par le brome et l'iode. Insoluble dans les acides minéraux, sauf l'acide fluorhydrique. Il se dissout lentement dans une lessive de potasse à 10 pour 100. La potasse fondue réagit vivement au rouge; le bisulfate de potassium est sans action, à la même température.

Analyse. — L'attaque du siliciure par la potasse fondue ne donne pas de bons résultats, parce que, pendant l'insolubilisation de la silice, une partie de l'acide titanique devient également insoluble, mais passe néanmoins partiellement à travers les filtres à cause de son grand état de division. J'ai donc dû me contenter de dissoudre le siliciure dans l'acide fluorhydrique, de doser l'acide titanique et de calculer la silice par différence.

	Trouvé		Calculé pour $TiSi^2$.
Ti (pour 100)..........................	45,9	45,6	45,8
Si (pour 100)..........................	»	»	54,2
Al (pour 100)..........................	0,6	traces	»

Le siliciure correspond à la formule $TiSi^2$.

Conclusion. — La réduction de l'oxyde de zirconium et des florures doubles de potassium et de zirconium ou de titane, par voie aluminothermique, donne, en présence d'un grand excès de silicium, les siliciures $TiSi^2$ et $ZrSi^2$.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les alliages de plomb et de calcium.* Note de M. L. Hackspill, présentée par M. H. Moissan.

On connaît depuis longtemps quelques alliages du plomb avec les métaux alcalins et alcalino-terreux.

L'alliage que le plomb forme avec le sodium a même été employé pour la préparation de ce métal par électrolyse.

Dès 1859, Caron (1) signale un alliage de plomb et de calcium qu'il obtient par la réduction du chlorure de calcium par le sodium en présence du plomb.

M. H. Moissan (2) a constaté que le calcium cristallisé s'unit facilement au plomb au-dessus du point de fusion de ce métal.

M. Setlik (3) a repris les mêmes expériences avec le calcium de Bitterfeld. Enfin M. J. Norman Pring (4), en réduisant l'oxyde de plomb par le carbure de calcium, a obtenu un alliage à 2,6 pour 100 de calcium.

Dans une Note précédente nous avons indiqué une préparation des alliages du calcium avec le cuivre et l'argent, basée sur la réduction du chlorure métallique par un excès de calcium. Cette réaction peut être appliquée au chlorure de plomb. La réaction

$$\mathrm{Pb\,Cl^2} + n\,\mathrm{Ca} = \mathrm{Ca\,Cl^2} + (n-1)\,\mathrm{Ca}$$

est exothermique, elle dégage $85^{\mathrm{cal}},9$ sans compter la chaleur fournie par la formation de l'alliage que donne le plomb mis en liberté avec l'excès de calcium. Aussi, lorsque dans du chlorure de plomb fondu on projette de petits fragments de calcium, la combinaison se produit-elle avec explosion. En opérant comme nous l'avons indiqué pour l'alliage d'argent et de calcium (5), c'est-à-dire dans un creuset de fer brasqué à la magnésie et fermé par un couvercle vissé, on obtient un culot d'alliage recouvert d'une masse spongieuse d'un mélange de chlorure, d'oxyde et d'azoture de calcium.

Avec 190^{g} de chlorure de plomb et 40^{g} de tournure de calcium nous avons préparé un culot d'une trentaine de grammes contenant 21 pour 100 de calcium.

Ce procédé, qui a l'avantage d'être rapide et de ne pas nécessiter l'emploi d'appareils compliqués, est impraticable pour la préparation des alliages riches en calcium. C'est ainsi qu'avec 100^{g} de chlorure et 60^{g} de métal nous avons obtenu un tout petit culot contenant seulement 27 pour 100 de calcium et présentant des inclusions de chaux et d'azoture de calcium.

Le rendement est donc très faible, même si l'on a soin d'ajouter au mélange du chlorure de calcium fondu, ce qui augmente la couche protectrice.

(1) Caron, *Comptes rendus*, t. XLVIII, 1859, p. 440.
(2) Moissan, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, 1899, p. 295.
(3) Setlik, *Chem. Zeit.*, 1905, p. 218.
(4) J. Norman Pring, *Chem. Soc.*, t. LXXXVII, 1905, p. 1530.
(5) L. Hackspill, *Comptes rendus*, t. CXLII, 1906, p. 89.

Le meilleur procédé reste donc jusqu'à présent l'électrolyse avec une cathode de plomb fondu. On peut ainsi obtenir des alliages très riches en calcium, surtout en observant les indications fournies par M. Rathenau [1] sur l'électrolyse d'un mélange de chlorure et de fluorure de calcium.

Propriétés. — Les alliages de plomb et de calcium que nous avons préparés sont plus durs que le plomb et moins malléables; leur coupure est brillante, mais elle se ternit rapidement à l'air.

Si on les chauffe à l'air, le calcium s'oxyde le premier en donnant de la chaux et de l'azoture de calcium qui protègent en partie le plomb contre l'oxydation. L'eau les attaque lentement à froid, plus vite à l'ébullition, en donnant de la chaux et du plomb en poudre. L'acide azotique les attaque rapidement en donnant des azotates; les acides sulfurique et chlorhydrique agissent plus lentement à cause de l'insolubilité des sels de plomb formés.

Nous avons cherché à augmenter la teneur en calcium de l'alliage à 21 pour 100 en le chauffant dans le vide de façon à distiller l'excès de plomb.

L'opération a été faite dans un tube de porcelaine; un couple platine, platine iridié, relié à un galvanomètre, donnait la température; ce couple était protégé par un tube de fer dont il était isolé au moyen de fil d'amiante.

La température fut maintenue entre 900° à 1000° au moyen d'un four Deville chauffé avec un chalumeau Schlœsing. Après 20 minutes de chauffe la composition de l'alliage avait fort peu varié, il renfermait 22,5 de calcium, 77,1 de plomb et des traces de silice provenant de la couverte. Le plomb qui avait distillé s'était réuni dans les parties froides du tube de chaque côté de la nacelle. Ce plomb ne contenait pas de calcium, ce dernier métal avait été absorbé par la couverte qui était fortement attaquée.

Nous avons ensuite répété la même expérience en incorporant à l'alliage primitif un excès de plomb. Dans trois opérations nous avons pris :

10^g d'alliage à 21 pour 100 et 20^g de plomb pur et nous avons chauffé respectivement une demi-heure, une heure et une heure et demie entre 950° et 1100°. La nacelle de fer était recouverte d'une lame de même métal pour protéger l'alliage contre la chute d'impuretés, provenant de l'attaque de la couverte.

---

(1) RATHENAU, *Zeitschrift f. Elektrochemie*, t. X, 1904, p. 508.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Composition primitive......	7	pour 100 de calcium,	93	de plomb
après $\frac{1}{2}$ heure......	9,5	»	91,2	»
1 heure......	10,2	»	89,2	»
1 heure $\frac{1}{2}$....	11,8	»	88,0	»

Ce dernier alliage était cristallisé, il se détachait facilement de la nacelle et de son couvercle.

Deux fragments, pris l'un à la partie supérieure l'autre à la partie inférieure, nous ont donné :

Plomb...........	88,0	88,0
Calcium..........	11,8	12,1

avec des traces de fer.

La formule Pb^3Ca^2 exigerait :

Plomb...................	88,49
Calcium.................	11,51

La faible variation de la composition de l'alliage pendant la durée de la chauffe, son aspect cristallin et homogène, nous prouvent que nous sommes en présence d'un corps défini.

Son point de fusion, pris dans l'appareil qui a servi à le préparer, est de 775°. Sa densité, déterminée à 19° dans l'alcool absolu, est de 7,6.

En résumé, la distillation dans le vide de l'excès de plomb, contenu dans un alliage de plomb et de calcium, permet d'obtenir un composé défini, cristallisé, répondant à la formule Pb^3Ca^2.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres de phosphorescence cathodique du terbium et du dysprosium dilués dans la chaux.* Note de M. G. Urbain, présentée par M. Haller.

En diluant les diverses terres rares pures dans la chaux et en faisant varier graduellement les proportions relatives des composants des systèmes phosphorescents binaires ainsi obtenus, on constate que l'optimum de phosphorescence correspond à des mélanges dans lesquels la proportion de terre rare est de l'ordre du centième.

Cette observation détermine les conditions dans lesquelles il convient de se placer si l'on veut, dans le cours des séparations, prendre les spectres

de phosphorescence comme guide. Pratiquement, il convient de mélanger intimement, par voie chimique, 1^{mg} à 3^{mg} de terre rare dans environ 1^{dg} de chaux pure.

Lorsqu'on examine de cette manière les termes successifs d'un fractionnement dans le tube à vide, les spectres que l'on observe ont à peu près la sensibilité des autres spectres, et la concordance des divers spectres (étincelle, absorption, phosphorescence) qui appartiennent au même élément apparaît ainsi nettement si les traitements ont été poussés suffisamment loin.

Il n'en est pas de même si l'on se borne à observer la phosphorescence que donnent les terres directement sans addition de chaux ou de toute autre terre diluante, ou si l'on n'ajoute que des quantités insuffisantes de ces dernières. Certaines terres, telles que la *gadoline* ou l'*yttria*, jouent alors nécessairement le rôle de diluants et l'on ne peut plus observer la concordance des spectres d'absorption ou d'étincelle avec les spectres de phosphorescence.

Les terres qui, dans mes traitements, sont comprises entre le gadolinium et l'yttrium ne sont pas directement phosphorescentes. Elles renferment le terbium, le dysprosium et le néo-holmium. Je n'ai pu observer jusqu'ici de phosphorescence attribuable à ce dernier élément.

En diluant les divers termes de mes fractionnements dans la chaux, je n'ai pu observer que deux spectres de phosphorescence. Le premier appartient au terbium, le second au dysprosium.

Spectre du terbium. — 633, nébuleuse, forte; 630, faible, réunie à la suivante; 627,5, assez forte; de 625 à 622, nébuleuse, se réunit à la suivante; maximum fort à 624; 619, moyenne, large; 601,7, forte, étroite; 598,7, moyenne; 595,5, forte; 589,7, assez forte, étroite; 587,8, forte. Ne peut être confondue avec la bande très nébuleuse et moyenne du dysprosium qui coïncide avec elle dans les mélanges; 584,3. Forte, étroite, un peu plus réfrangible que la bande citron 584,8 avec laquelle elle se confond dans les produits dysprosifères; 581,7, faible, un peu plus réfrangible que la bande 583,2 à laquelle elle se réunit dans les produits dysprosifères; 578,9, très faible.

De 568,7 à 560,2, bande très diffuse, dissymétrique; maximum approximatif à 566; 558,8, moyenne, assez étroite; 557,0, milieu d'une bande moyenne, large, réunie à la suivante; 555,0, extrêmement forte, nébuleuse; 552,1, extrêmement forte, nébuleuse; 550,8, faible; 549,5, très forte, nébuleuse; 545,8, faible, très nébuleuse; 543,8, forte, nébuleuse, réunie à la suivante; 542,5, extrêmement forte, nébuleuse; 540 et 539, maxima d'une bande moyenne nébuleuse.

De 534 à 522,5, bande nébuleuse, faible, dissymétrique, dont le maximum est à 532,3; 503, faible, nébuleuse; 494,5, faible, très nébuleuse; 489,5, moyenne, diffuse,

réunie à la suivante; 485,5, très forte, étroite; 482,5, moyenne, diffuse, réunie à la précédente.

De 478,5 à 473, bande faible, très diffuse; 467, faible, nébuleuse; 464, très faible, très diffuse.

De 462 à 457, bande moyenne, très diffuse; 447,2, assez forte, assez étroite; 445,5, assez forte, assez étroite; 444, moyenne, nébuleuse; 441, moyenne, nébuleuse; 439,5, forte, étroite; 437, très forte, nébuleuse; 435, forte, étroite; 434, faible, diffuse, réunie à la précédente; 430, très faible, diffuse; 428, faible, très diffuse; 424,5, très faible, très diffuse; 422, moyenne, étroite; 420, très forte, assez étroite; 419, forte, assez étroite; 418, forte, assez étroite; 416, assez forte, nébuleuse; 414,5, moyenne, étroite; 414, assez forte, étroite; 413, assez forte, étroite; 412, assez forte, étroite; 391,5, faible, diffuse; 390, très forte, nébuleuse; 388, forte, diffuse.

De 386,5 à 384, moyenne très diffuse; 382, assez forte, nébuleuse; 380,5, forte, nébuleuse.

De 379,5 à 378, très forte; probablement un doublet; 377, forte, nébuleuse; 375, faible, nébuleuse; 373,5, faible, nébuleuse; 372, très faible, nébuleuse.

Spectre du dysprosium. — 675, milieu approximatif d'une bande forte, assez étroite; 667, très faible, diffuse; 654,5, à peine visible.

De 598,5 à 595, bande assez forte, très diffuse; maximum à 595,8; 587,7, bande moyenne très nébuleuse qui ne peut être confondue avec la bande forte et plus étroite de même λ du terbium; 584,8, extrêmement forte, étroite; c'est la *bande citron* G_δ [1] de Sir W. Crookes; 583,2, assez forte; 580,5, moyenne; 578,5 et 577,5, doublet d'intensité moyenne; 576,3 et 575,2, doublet d'intensité moyenne; 573,5, faible, très diffuse; 570,8, assez forte; 569, faible, très diffuse.

De 566 à 563,5, bande faible; maximum approximatif à 563,4.

De 506,3 à 500, bande faible, extrêmement diffuse.

De 495,5 à 491, moyenne, très diffuse; maximum approximatif à 493,5.

De 490 à 488,2, forte, diffuse.

De 486 à 482,5, bande faible; maximum à 484,5; 481,5, moyenne, nébuleuse; 479,7, forte, nébuleuse; 477, faible; 474,8, moyenne, nébuleuse; 472,8, moyenne, nébuleuse.

De 469 à 466,5, moyenne, très diffuse; 454, moyenne, diffuse.

Je ferai remarquer que Sir W. Crookes attribue la bande citron tantôt à un élément G_δ, tantôt à l'yttrium. Depuis longtemps, M. Lecoq de Boisbaudran a identifié l'élément producteur de la bande citron avec son élément Z_α. J'ai montré que l'élément Z_α est identique au dysprosium. Au fait que l'yttria pure ne donne pas la bande citron (Lecoq de Boisbaudran, *Comptes rendus*, t. CIII, 1886, p. 113), j'ajouterai que les terres qui m'ont servi à déterminer le spectre précédent ne renferment aucune trace d'yttrium décelable soit à l'étincelle, soit à l'arc, et l'on sait combien grande est la sensibilité du spectre de lignes de l'yttrium.

---

(1) Dans une Note sur l'*Isolement du dysprosium* (*Comptes rendus*, t. CXLII, 1906, p. 785) j'ai écrit par inadvertance G_θ; c'est G_δ qu'il faut lire.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur le plomb radioactif extrait de la pechblende.* Note de M. **Jean Danysz** fils, présentée par M. Lippmann.

Il résulte des travaux de M. Rutherford et de MM. Meyer et v. Schweidler que le plomb radioactif extrait de la pechblende doit son activité aux produits de la désintégration du radium : il contient du radium D, dont le rayonnement est nul et dont la disparition est de moitié en 40 ans environ, du radium E qui émet seulement des rayons pénétrants et dont la disparition est de moitié en 5 jours, et enfin du polonium (ou radium F) qui émet seulement des rayons facilement absorbables et dont la disparition est de moitié en 140 jours.

Des essais de concentration de l'activité du plomb radioactif ont été faits autrefois par M. Giesel et par M. Debierne. Ils ont indiqué que, dans la cristallisation des chlorures, les parties les plus solubles étaient en même temps les plus actives. M. Debierne avait indiqué également que cette activité était identique à celle du polonium, mais que cependant le plomb radioactif primitif avait gardé un rayonnement constant pendant plusieurs années.

Voulant se rendre compte de la nature des éléments actifs séparés par le fractionnement des chlorures, Mme Curie m'a chargé d'étudier dans son laboratoire la réapparition de l'activité du chlorure de plomb désactivé par le procédé suivant, indiqué par M. Debierne (1) : on prend du chlorure de plomb radioactif extrait de la pechblende et on le dissout dans l'eau bouillante; on le précipite ensuite par refroidissement et addition d'acide chlorhydrique; les cristaux formés sont séparés de la liqueur et soumis au même traitement une dizaine de fois. Le sel ainsi préparé est au début presque complètement inactif : il n'émet plus ni rayons pénétrants, ni rayons facilement absorbables. Mais bientôt on constate la réapparition de ces deux sortes de rayons et on les voit croître avec le temps. C'est précisément ce qui doit avoir lieu, si le traitement précédent a enlevé au plomb radioactif la totalité du radium E et du polonium, en lui laissant toutefois du radium D; celui-ci doit en effet reformer du radium E, lequel, en se transformant à son tour, donne du polonium. Le rayonnement pénétrant dû au radium E doit croître suivant la loi : $I_t = I_\infty\left(1 - e^{-\frac{t}{\theta}}\right)$ I_t étant sa valeur au temps t, I_∞ sa valeur limite (atteinte pratiquement au bout d'un mois) et θ la constante de temps du radium E. Cette loi suppose que la pro-

---

(1) *Comptes rendus*, 1904.

duction de radium E par le radium D est constante, hypothèse admissible, étant donnée la lenteur avec laquelle se détruit le radium D et la durée relativement courte de l'expérience (quelques mois).

J'ai construit expérimentalement les courbes d'accroissement de l'activité pénétrante de deux échantillons de chlorure de plomb radioactif traités de la même manière, décrite ci-dessus; j'ai calculé pour plusieurs points de chacune des deux courbes l'expression $\theta = -\dfrac{\log e}{\log \dfrac{I_\infty - I_t}{I_\infty}} t$,

e étant le nombre 2,718...,
I_t l'intensité des rayons pénétrants au temps t;
I_∞ leur intensité limite (atteinte en un mois environ),

et j'ai trouvé des nombres peu différents dont la moyenne est 6,84 jours pour le premier échantillon et 6,81 jours pour le deuxième, ainsi que le montre le Tableau :

	Premier échantillon : $I_\infty = 1,64$.		Deuxième échantillon : $I_\infty = 1,42$.	
Jours.	I_t.	θ en jours.	I_t.	θ en jours.
2	0,41	6,95	0,39	6,25
4	0,75	6,53	0,66	6,40
6	0,99	6,51	0,84	6,68
8	1,14	6,74	0,95	7,24
10	1,25	6,96	1,05	7,43
14	1,41	7,12	1,22	7,14
16	1,47	7,04	1,29	6,70
20	1,55	6,89	1,35	6,64

Cette valeur de θ correspond pour le radium E à une diminution de moitié en 4,72 jours [1].

L'activité totale, due à la fois au radium E et au polonium, varie suivant une loi plus compliquée : elle est donnée en fonction du temps par la somme d'une constante et de deux exponentielles.

Comme la constante de temps du polonium est grande par rapport à celle du radium E (200 jours au lieu de 6, 7), la courbe expérimentale qui donne l'accroissement de l'activité totale en fonction du temps n'en est encore qu'à son début : elle s'écarte très peu de sa tangente à l'origine et, par suite, elle ne peut pas encore servir pour déterminer avec quelque

(1) MM. Meyer et von Schweidler ont trouvé récemment, en observant la disparition du radium E, le nombre 5,02 jours (*Acad. Vienne*, avril 1906).

précision la constante du polonium. Il faut encore la suivre pendant plusieurs mois, avant de pouvoir l'utiliser.

Toutes les mesures de radioactivité concernant ces expériences ont été faites par la méthode du quartz piézo-électrique. Pour mesurer le rayonnement pénétrant, j'ai absorbé les rayons facilement absorbables par une lame d'aluminium de $0^{mm},025$ d'épaisseur, placée à quelques millimètres au-dessus du sel et j'ai vérifié qu'elle arrêtait complètement le rayonnement provenant d'une lame d'argent polonifère fortement radioactive.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la constitution de l'hordénine.* Note de M. E. Léger, présentée par M. Guignard.

J'ai signalé l'existence, dans les touraillons d'orge, d'un alcaloïde nouveau : l'hordénine. Dans une première Note (¹) j'ai fait connaître les principales propriétés de cet alcaloïde, puis j'ai décrit un certain nombre de ses dérivés.

La formule $C^{10}H^{15}NO$ fait de l'hordénine un isomère des éphédrines naturelles et des éphédrines artificielles préparées par M. Fourneau (²). Elle se distingue des premières par l'absence de pouvoir rotatoire ainsi que par sa nature de base tertiaire, les éphédrines naturelles étant des bases secondaires. Elle ne saurait, non plus, être confondue avec les éphédrines de M. Fourneau qui sont des amino-alcools, affectant, le plus souvent, l'état liquide, l'hordénine étant un alcali-phénol cristallisé.

Poursuivant l'étude de sa constitution, j'ai soumis l'hordénine à deux ordres de réactions : 1° j'ai fait agir sur elle un certain nombre de réactifs d'oxydation; 2° mettant en pratique la méthode d'Hofmann, j'ai cherché à en séparer l'azote sous forme de triméthylamine, pour obtenir, en même temps, les produits de dédoublement qui pouvaient prendre naissance dans la même réaction.

Action des oxydants. — Le permanganate de potassium, agissant sur l'hordénine, en milieu acide ou alcalin, ne fournit guère que de l'acide oxalique; il en est de même de l'acide chromique. L'acide azotique, au contraire, employé à chaud, donne, avec dégagement de vapeurs nitreuses, un corps à réaction acide, cristallisant en lamelles jaunes rectangulaires, de saveur très amère, fondant à 122° (corrigé). Cet acide forme

---

(¹) *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 108.

(²) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 6e série, t. XX, p. 481.

un sel de potassium cristallisé en aiguilles jaunes, très peu solubles dans l'eau froide; il donne une coloration rouge pourpre quand on chauffe sa solution avec du cyanure de potassium. A ces caractères, il est facile de reconnaître l'acide picrique. Les eaux mères d'où ce dernier s'est déposé fournissent, par concentration, une quantité abondante d'acide oxalique.

Emploi de la méthode d'Hofmann. — L'iodométhylate d'hordénine, traité par AgHO, se change, avec précipitation de AgI, en méthylhydrate d'hordénine, cristallisable en aiguilles incolores.

Si l'on soumet la solution du méthylhydrate à la distillation, au bain d'huile, il passe d'abord de l'eau très peu chargée d'amine; puis, vers 125°-130° (température du bain) un gaz alcalin commence à se dégager en abondance et se dissout au fur et à mesure dans l'eau condensée tout d'abord. On cesse la distillation quand la température du bain atteint 180°-190°.

Trois produits prennent naissance dans cette réaction : 1° la triméthylamine; 2° une petite quantité d'un corps huileux, incolore, plus lourd que l'eau, à odeur aromatique agréable, entraînable par la vapeur d'eau; 3° un corps amorphe, à fonction phénolique, qui reste dans le ballon servant à la distillation. Ces deux derniers produits seront étudiés ultérieurement.

La triméthylamine a été caractérisée dans le produit distillé, débarrassé du liquide aromatique par un traitement à l'éther. Pour cela, on a transformé l'amine en chlorhydrate et la solution de ce sel a été traitée par la méthode de Delépine [1] qui repose sur ce fait que la triméthylamine, contrairement à la mono et à la diméthylamine, ne réagit pas sur l'aldéhyde formique.

La triméthylamine, simplement dissoute dans le formol commercial, reprend l'état gazeux quand on ajoute à cette solution un grand excès de KHO. Comme les quantités de chlorhydrate d'amine, avant et après le traitement au formol, étaient à peu près les mêmes; comme, de plus, la solution dans le formol ne s'est pas troublée par addition de KHO, on peut en conclure que le produit de la réaction ne contenait ni mono, ni diméthylamine, mais seulement de la triméthylamine. Celle-ci a, de plus, été caractérisée par la production de son chloroplatinate qui cristallise en octaèdres ou en cubo-octaèdres renfermant Pt, 37,17 (calculé, 36,93).

Le picrate de l'amine fournie par l'hordénine forme des prismes jaunes, fusibles à 216°-218° (non corrigé); celui de triméthylamine fond, dans les mêmes conditions, à 216° (Delépine).

Conclusions. — La production d'acide picrique dans l'action de NO^3H sur l'hordénine montre non seulement que cette base renferme un noyau benzénique, mais que son oxhydryle se trouve directement fixé sur ce noyau, en d'autres termes que cet oxhydryle est de nature phénolique, ce que l'on peut exprimer en disant que l'hordénine renferme le groupement

$$C^6H^4\langle^{\ }_{OH}$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. VIII, p. 439.

D'autre part, la production de triméthylamine, dans la décomposition du méthylhydrate d'hordénine par la chaleur, prouve que l'hordénine renferme deux CH^3 liés à l'azote, autrement dit que l'hordénine est un dérivé de la diméthylamine et renferme, par conséquent, le groupement

$$-N\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^2;\end{matrix}$$

c'est, à ma connaissance, le seul alcaloïde naturel qui, jusqu'à présent, soit dans ce cas.

Se basant sur les faits précédemment décrits, on voit que l'atome d'azote de l'hordénine ne saurait faire partie du noyau de la molécule, ce qui ferait de l'hordénine un dérivé pyridique. Dans ce cas, en effet, l'oxydation fournirait des acides pyridinocarboniques, ce que je n'ai jamais observé. L'azote de l'hordénine ne saurait pas davantage être fixé directement sur le noyau, la base étant alors une aniline substituée. Remarquons, en effet, que, si l'aniline est une base faible, les anilines substituées sont des bases encore plus faibles et que la présence de l'oxygène contribue encore à diminuer cette basicité. Or, nous savons que l'hordénine est un alcali énergique qui rougit la phtaléine du phénol et déplace, à froid, NH^3 de ses sels. Nous sommes ainsi amenés à admettre que l'atome d'azote de l'hordénine doit se trouver dans une chaîne latérale, c'est-à-dire que cet atome d'azote doit être relié au noyau benzénique par l'intermédiaire d'un ou de plusieurs groupements hydrocarbonés.

Certaines expériences, non encore terminées, nous font supposer que la liaison du noyau avec le groupement azoté se fait par l'intermédiaire d'une chaîne $-CH^2-CH^2-$. Dans cette hypothèse, la formule de l'hordénine serait

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup CH^2-CH^2-N\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3,\end{matrix}\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

correspondant à l'expression $C^{10}H^{15}NO$.

Je me propose de vérifier l'exactitude de cette formule qui est donnée ici avec quelques réserves.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du bromure de phényl-magnésium sur les éthers des acides dialcoylamido-benzoyl-benzoïques.* Note de M. **J. Pérard**, présentée par M. A. Haller.

MM. Guyot et Catel [1] ont étudié l'action du bromure de phényl-magnésium sur le benzoylbenzoate de méthyle obtenu par éthérification directe de l'acide; nous avons continué ces recherches en étudiant l'action du bromure de phényl-magnésium sur les éthers des acides diacoylamido-benzoyl-benzoïques de MM. Haller et Guyot [2]. Nous avons ainsi préparé le paradiméthylamido-triphényl-oxy-dihydro-benzofurfurane et un certain nombre de ses dérivés.

Paradiméthylamido-triphényl-oxy-dihydro-benzofurfurane :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\diagdown\;\;\diagup C^6H^4.N(CH^3)^2 \\ \qquad\quad C \\ C^6H^4\!\!<\qquad >O \\ \qquad\quad C \\ C^6H^5\diagup\;\;\diagdown OH \end{array} \qquad F.: 194^\circ.\ n.\ c.$$

Ce corps s'obtient, avec d'assez bons rendements, en faisant agir un large excès de bromure de phényl-magnésium sur le benzoylbenzoate de méthyle fondant à 118°. On place l'organomagnésien, dissous dans l'éther anhydre, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, et l'on y fait pénétrer, par petites portions, l'éther méthylique réduit en poudre fine. A chaque addition, il se produit une vive réaction, et l'on attend qu'elle soit calmée pour faire une addition nouvelle. On chauffe ensuite 2 heures environ, pour terminer la réaction. L'organomagnésien, peu soluble dans l'éther, se précipite sous forme d'une masse brun noirâtre; on décante l'éther, on décompose par l'eau, on ajoute la quantité d'acide strictement nécessaire, on essore; le produit qui se trouve sur l'essoreuse est lavé à l'éther, puis dissous à chaud dans le benzène; après filtration, on ajoute de l'éther de pétrole, jusqu'à l'apparition d'un léger trouble; le composé benzofurfuranique se dépose le premier sous forme de cristaux microscopiques légèrement colorés en jaune. Les eaux mères contiennent une partie de la matière première qui n'a pas réagi. On purifie par une deuxième cristallisation dans un mélange de benzène et d'alcool. Le produit ainsi obtenu se présente sous forme de très fines aiguilles blanches légèrement colorées en jaune, fondant à 194° (n. c.).

Ce composé est soluble dans les hydrocarbures, beaucoup moins dans les alcools; il est presque insoluble dans l'éther et l'acétone, et insoluble dans l'éther de pétrole. Les

---

(1) Guyot et Catel, *Comptes rendus,* t. CXL, p. 254.

(2) Haller et Guyot, *Comptes rendus,* t. CXIX, p. 205.

acides le dissolvent en se colorant en rouge; il forme avec eux des sels fortement colorés en rouge, dissociables par l'eau et cristallisant dans l'acétone en fines aiguilles. L'acide picrique forme un picrate fondant à 246° en se décomposant. Le chlorure de platine donne un chloroplatinate rouge. Ce corps s'éthérifie avec la plus grande facilité, suivant l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\diagdown_{C}\diagup C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4\langle \quad \rangle O \\ C^6H^5\diagup^{C}\diagdown OH \end{array} + CH^3OH = \begin{array}{l} C^6H^5\diagdown_{C}\diagup C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4\langle \quad \rangle O \\ C^6H^5\diagup^{C}\diagdown OCH^3 \end{array} + H^2O$$

lorsque l'on introduit quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans sa solution alcoolique à l'ébullition.

Ether méthylique. — Ce composé se prépare comme il est indiqué ci-dessus ; il cristallise dans un mélange de benzène et d'alcool en prismes incolores fondant à 158°.

Ether éthylique. — Prismes incolores fondant à 169°.

P.-diméthylamido-orthobenzhydryle-triphényl-carbinol :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\diagdown_{C}\diagup C^6H^4N(CH^3)^2 \\ \qquad\quad \diagdown OH \\ C^6H^4\langle \qquad \diagup H \\ C^6H^5\diagup^{C}\diagdown OH \end{array} \qquad \text{F. : 145° n. c.}$$

Ce corps s'obtient par réduction du composé précédent en chauffant sa solution dans l'alcool éthylique pendant 24 heures avec un large excès d'amalgame de sodium. On purifie par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther, après lavage au benzène bouillant. Il se présente alors sous forme de cristaux blancs fondant à 145°. Ce corps est très soluble dans l'alcool, beaucoup moins dans l'éther, presque insoluble dans le benzène. Il est susceptible de perdre sous l'influence des déshydratants, soit une, soit deux molécules d'eau, en donnant un composé anthracénique dans le second cas et au contraire un composé benzofurfuranique dans le premier.

Diméthylamido-diphényl-anthracène :

$$(1) \qquad \begin{array}{c} C^6H^4N(CH^3)^2 \\ | \\ C^6H^4\langle \; | \; \rangle C^6H^4 \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

ou

$$(2) \qquad \begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ C^6H^4\langle \begin{array}{c} C \\ | \\ C \end{array} \rangle C^6H^3N(CH^3)^2 \\ | \\ C^6H^5 \end{array} \qquad \text{F. : 298° n. c.}$$

On l'obtient, quantitativement, en faisant agir à froid quelques centimètres cubes d'acide sulfurique sur une solution benzénique du composé précédent; il y a départ de deux molécules d'eau et fermeture de la chaîne anthracénique.

L'acide sulfurique se sépare de la solution benzénique et retient le corps en solution; on décante le benzène, on étend d'eau, et l'on neutralise par l'ammoniaque. Le carbure se précipite sous forme d'une poudre verdâtre que l'on essore. On le purifie par cristallisation dans le benzène et addition ménagée de ligroïne.

Ce composé se présente sous forme de cristaux microscopiques verts fondant à 298°. Il est soluble dans le benzène, l'acide acétique et le sulfure de carbone, beaucoup moins soluble dans l'alcool, très soluble dans la pyridine et insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole.

La fermeture de la chaîne peut se faire de deux manières et le corps ainsi obtenu peut répondre soit à la formule (1), soit à la formule (2). Nous poursuivons nos recherches pour déterminer quelle est celle des deux formules qu'il convient d'adopter.

Paradiméthylamido-triphényl-dihydro-benzofurfurane :

$$\begin{array}{ccc} C^6H^5 & & C^6H^4N(CH^3)^2 \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ C^6H^4 \langle & \begin{matrix} C \\ C \end{matrix} & \rangle O \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ C^6H^5 & & H \end{array} \qquad \text{F. : } 110^\circ \text{ n. c.}$$

Ce composé s'obtient, avec un rendement théorique, lorsque l'on fait tomber quelques gouttes d'acide sulfurique dans une solution acétique du P.-diméthylamido-ortho-benzhydryle-triphényl-carbinol, portée à l'ébullition.

Il suffit ensuite d'étendre d'eau et de neutraliser par l'ammoniaque pour obtenir le composé sous forme d'un précipité blanc gris. On purifie par cristallisation dans un mélange de benzène et d'alcool. Il se présente ainsi sous forme de prismes blanchâtres fondant à 110°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Introduction des radicaux dinaphtopyryle et xanthyle dans les molécules électronégatives.* Note de MM. **R. Fosse** et **A. Robyn**, présentée par M. A. Haller. (Extrait.)

1. Les radicaux électropositifs dinaphtopyryle $CH\langle \begin{smallmatrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{smallmatrix} \rangle O$ et xanthyle $CH\langle \begin{smallmatrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{smallmatrix} \rangle O$ peuvent facilement se substituer à 1^{at} d'hydrogène de diverses molécules organiques électronégatives, telles que les éthers β-cétoniques, les β-dicétones, les éthers malonique et cyanacétique.

2. Le radical positif s'unit au radical négatif : 1° par la seule action de la chaleur sur un mélange équimoléculaire de xanthydrol et d'éther β-cétonique ou cyanacétique. En vertu de sa mobilité extrême, l'oxhydryle du xanthydrol s'empare de 1^{at} d'hydrogène de l'éther β-cétonique, pour former 1^{mol} d'eau, tandis que le xanthyle se soude au radical négatif :

$$\underset{+}{\left[O\begin{matrix}\diagup C^6H^4\diagdown\\ \diagdown C^6H^4\diagup\end{matrix}CH\right]}OH + H\underset{-}{\left[CH\begin{matrix}\diagup CO.CH^3\\ \diagdown CO^2.C^2H^5\end{matrix}\right]}$$
$$= H^2O + \left[O\begin{matrix}\diagup C^6H^4\diagdown\\ \diagdown C^6H^4\diagup\end{matrix}CH\right]\left[CH\begin{matrix}\diagup CO.CH^3\\ \diagdown CO^2.C^2H^5\end{matrix}\right];$$

2° Par contact en milieu acétique : du xanthydrol et des β-dicétones; du dinaphtopyranol et de l'éther acétylacétique; 3° par double décomposition entre le bromure de dinaphtopyryle et les dérivés sodés des éthers β-cétoniques, des β-dicétones, des éthers malonique et cyanacétique.

3. Tous ces corps manifestent une grande aptitude à rompre leur molécule, sous des influences assez faibles. Les hydracides aqueux ou en solution acétique, suivant le cas, désunissent aisément les deux radicaux. L'un fixe l'hydrogène de l'hydracide et régénère la molécule négative; l'autre prend l'halogène et passe à l'état de sel de pyryle :

$$\left[O\begin{matrix}\diagup C^6H^4\diagdown\\ \diagdown C^6H^4\diagup\end{matrix}CH\right]\left[CH\begin{matrix}\diagup CO.CH^3\\ \diagdown CO^2.C^2H^5\end{matrix}\right] + H.Br$$
$$= CH\begin{matrix}\diagup C^6H^4\diagdown\\ \hline \diagdown C^6H^4\diagup\end{matrix}O.Br + CH^2\begin{matrix}\diagup CO^2.CH^3\\ \diagdown CO^2C^2H^5\end{matrix}.$$

4. Pour représenter la constitution de ces molécules négatives pyrylées, on peut lier les deux radicaux constituants de diverses manières : de carbone à carbone, de carbone à oxygène, d'oxygène à oxygène. Dans les deux dernières hypothèses, l'oxygène, servant de trait d'union, peut appartenir soit au pyryle, soit au radical négatif œnolique. Actuellement, nous ne pouvons conclure si la soudure a lieu par le carbone ou par l'oxygène.

Dinaphtopyryl-acétylacétate d'éthyle :

$$\left[O\begin{matrix}\diagup C^{10}H^6\diagdown\\ \diagdown C^{10}H^6\diagup\end{matrix}CH\right]\left[CH\begin{matrix}\diagup CO.CH^3\\ \diagdown CO^2.C^2H^5\end{matrix}\right],$$

gros cristaux incolores, fondant vers 116°-118°. Déjà signalé par l'un de nous.

Xanthyl-acétylacétate d'éthyle :

$$\left[O\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle CH\right]\left[CH\left\langle\begin{matrix}CO-CH^3\\CO^2-C^2H^5\end{matrix}\right.\right],$$

beaux cristaux blancs nacrés fondant de 87° à 89°.

Xanthyl-éthylacétylacétate d'éthyle, belles paillettes fusibles à 126°-127° résultant de l'action de IC^2H^5 et Na sur le corps précédent. Si la substitution éthylée s'est faite normalement sur le carbone tertiaire gras, ce corps possède la formule

$$\left[O\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle CH\right]\left[C\begin{matrix}/C^2H^5\\-CO-CH^3\\\backslash CO^2-C^2H^5\end{matrix}\right].$$

Xanthyl-benzoylacétate d'éthyle :

$$\left[O\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle CH\right]\left[CH\left\langle\begin{matrix}CO-C^6H^5\\CO^2-C^2H^5\end{matrix}\right.\right],$$

aiguilles blanches, groupées, fondant à 80°.

Dynaphtopyril-acétylacétone :

$$\left[O\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle CH\right]\left[CH\left\langle\begin{matrix}CO-CH^3\\CO-CH^3\end{matrix}\right.\right],$$

cristaux incolores, fondant à 155°-157° n. c.

Xanthyl-acétylacétone :

$$\left[O\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle CH\right]\left[CH\left\langle\begin{matrix}CO-CH^3\\CO-CH^3\end{matrix}\right.\right],$$

longues aiguilles blanches fusibles à 141°-142° n. c.

Dinaphtopyryl-benzoylacétone :

$$\left[O\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle CH\right]\left[CH\left\langle\begin{matrix}CO-CH^3\\CO-C^6H^5\end{matrix}\right.\right],$$

cristaux incolores, fondant avec décomposition en un liquide brun, vers 201°-204°.

Xanthyl-benzoylacétone :

$$\left[O\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle CH\right]\left[CH\left\langle\begin{matrix}CO-CH^3\\CO-C^6H^5\end{matrix}\right.\right],$$

cristaux blancs, fondant à 171° n. c.

Dinaphtopyryl-malonate d'éthyle :

$$\left[O\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle CH\right]\left[CH\left\langle\begin{matrix}CO^2-C^2H^5\\CO^2-C^2H^5\end{matrix}\right.\right],$$

gros cristaux incolores, fusibles à 109°-110°.

Dinaphtopyryl-cyanacétate d'éthyle :

$$\left[O\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\C^{10}H^{6}\end{matrix}\right\rangle CH\right]\left[CH\left\langle\begin{matrix}CO^{2}-C^{2}H^{5}\\CAz\end{matrix}\right.\right],$$

cristaux fondant à 158°-159° n. c.

Xanthyl-cyanacétate d'éthyle :

$$\left[O\left\langle\begin{matrix}C^{6}H^{4}\\C^{6}H^{4}\end{matrix}\right\rangle CH\right]\left[CH\left\langle\begin{matrix}CO^{2}-C^{2}H^{5}\\CAz\end{matrix}\right.\right],$$

cristaux blancs, se colorant faiblement en vert, fusibles de 124° à 126° n. c.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les acides diaminés dérivés de l'ovalbumine.* Note de MM. **L. Hugounenq** et **J. Galimard**, présentée par M. Armand Gautier.

Parmi les nombreux travaux consacrés à l'étude des matières albuminoïdes, avec l'aide de la technique perfectionnée dont nous disposons, il en est peu qui aient été consacrés à l'albumine du blanc d'œuf de poule. Seuls, dans un Mémoire récent, Abderhalden et Pregl ont isolé les dérivés cristallisés de cette substance. Encore ces auteurs se sont-ils occupés exclusivement des acides monoaminés. La publication de leurs résultats [1] nous a engagés à faire connaître ceux que nous avions obtenus nous-mêmes avec l'ovalbumine, en recherchant particulièrement les diamines : arginine, histidine, lysine.

Nous sommes partis de l'albumine du blanc d'œuf de poule (2^{kg}) qui a été attaquée pendant 30 heures, à l'ébullition, par 6^{kg} d'acide sulfurique, 12^{kg} d'eau et 200^g de chlorure de sodium. Le produit goudronneux a été soumis au traitement habituel par l'acide phosphotungstique; des phosphotungstates de diamines on a ensuite cherché à isoler l'arginine, l'histidine, la lysine et autres corps, en suivant les méthodes aujourd'hui classiques que nous avons utilisées au cours de nos précédentes recherches [2] et sur lesquelles nous ne reviendrons pas.

L'ovalbumine nous a fourni :

Arginine : $C^6H^{14}Az^4O^2$	2,14 pour 100
Lysine : $C^6H^{14}Az^2O^2$	2,15 »

(1) *Zeitsch. für physiol. Chemie*, t. XLVI, 1905, p. 24.

(2) L. Hugounenq, A. Morel, J. Galimard, *Comptes rendus*, 25 avril 1904, 30 mai 1904, 10 avril 1905, 20 novembre 1905, 15 janvier 1906, 26 mars 1906, 18 juin 1906.

Après avoir séparé l'arginine, nous avons obtenu une eau mère qui ne contenait pas d'histidine, mais dont l'étude nous a permis d'isoler deux composés nouveaux, l'un précipitable par le sulfate mercurique acide, l'autre restant en dissolution en présence de ce réactif.

Le premier de ces composés est une substance parfaitement blanche, cristallisée en petites aiguilles solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et donnant à l'analyse des chiffres que traduit la formule $C^{11}H^{18}Az^5O^4$ (Calculé : H = 6,33; C = 46,47; Az = 24,64. Trouvé : H = 6,32; C = 46,20; Az = 24,50).

Ce corps paraît être une combinaison d'arginine $C^6H^{14}Az^4O^2$ avec un acide amidé tel que la proline ou acide pyrrolidine-carbonique $C^5H^9AzO^2$.

Le produit non précipitable par le sulfate mercurique cristallise à l'état de chlorhydrate sous forme de petits prismes blancs, assez durs. Ce chlorhydrate répond à la formule $C^{10}H^{19}Az^5O^6, 2HCl$. (Calculé : H = 5,5; C = 31,48; Az = 18,50; Cl = 18,70, Trouvé : H = 5,32; C = 30,85; Az = 18,42; Cl = 18,87). Ce composé semble être également un dérivé de l'arginine $C^6H^{14}Az^4O^2$, peut-être avec l'acide aspartique $C^4H^7AzO^4$.

La petite quantité de matière dont nous disposions (le rendement n'atteint pas 1 pour 1000 du poids de l'albumine) ne nous a pas permis d'étudier ces corps plus complètement. Nous nous proposons de poursuivre cette recherche. Néanmoins, il y a bien des raisons pour considérer ces deux derniers composés comme des complexes de diamines et de monamines que l'action hydrolysante de l'acide sulfurique bouillant n'a pas entièrement résolus en leurs éléments.

MINÉRALOGIE. — *Sur les cristaux mixtes de chlorure et de bromure de baryum*. Note de M. **Jean Herbette**, présentée par M. de Lapparent.

M. Wyrouboff a signalé depuis longtemps, dans une étude relative aux trichromates de potassium et d'ammonium [1], que ces deux corps, cristallisant ensemble en toutes proportions, donnaient des cristaux mixtes de trois formes différentes; M. Wallerant a découvert un cas analogue en observant les mélanges fondus des nitrates de thallium et d'ammonium [2].

---

(1) *Bull. Soc. Min.*, t. IV, 1881, p. 17.
(2) *Bull. Soc. Min.*, t. XXXVIII, 1905.

On trouve un nouvel exemple de ce phénomène lorsqu'on fait cristalliser ensemble le chlorure et le bromure de baryum.

Une solution aqueuse de ces deux sels dépose en effet des cristaux mixtes qui peuvent avoir la forme du chlorure (elle est binaire et voisine de la symétrie quaternaire), ou la forme du bromure (elle est binaire aussi, mais voisine d'un rhomboèdre de paramètres $\sqrt{3}:1:\frac{5}{4}\sqrt{\frac{3}{2}}$), ou enfin une troisième forme. Cette forme intermédiaire, dont les constantes varient un peu avec la teneur des individus en chlore ou en brome, présente les caractères suivants quand les cristaux renferment environ 50 pour 100 de bromure :

Système binaire.

$$a:b:c = 1,7104:1:1,6240. \quad — \quad \beta = 89°50',5.$$

La face (001) est un plan de clivage et de macle.

Plan des axes optiques perpendiculaire à (010); bissectrice aiguë faisant avec la normale à (001), dans l'angle aigu des axes $a\,c$, un angle de 69°; signe négatif; 2 V (jaune) = 62°.

Les cristaux des trois types ont pour formule $Ba(Cl^nBr^p), 2H^2O$. Il ne paraît pas y avoir de lacune dans la variation de la composition chimique, entre les individus du type chlorure et ceux du type intermédiaire; mais une lacune paraît exister entre le type intermédiaire et le type bromure : si en effet on laisse, dans une solution de composition convenable, les deux espèces de cristaux se déposer côte à côte, et qu'on les sépare ensuite par triage pour les analyser, on trouve dans les échantillons déshydratés du type intermédiaire 60 pour 100 de bromure, et dans ceux du type bromure 88,5 pour 100 de ce sel.

Il était particulièrement intéressant de déterminer les relations cristallographiques qui peuvent exister entre les trois types; si entre le type intermédiaire et le type bromure cette détermination n'a pu être faite avec une certitude suffisante, elle a été très nette en ce qui concerne le passage du type chlorure au type intermédiaire. Quand on amorce avec un cristal de chlorure une solution capable de fournir des individus du type intermédiaire, on voit ceux-ci se déposer sur le chlorure de telle manière que leur face (001) coïncide avec sa face (010) et que leur zone (001) — (010) prenne la place de sa zone (010) — (100), ces deux zones étant d'ailleurs presque identiques. Ainsi au plan de symétrie (010) du chlorure se substitue le plan de macle (001) du type intermédiaire, et au plan de macle (100) du chlorure le plan de symétrie (010) du type intermédiaire.

La transformation qui, sous l'influence d'une variation dans la composition chimique, amène les cristaux mixtes à passer brusquement du type chlorure au type intermédiaire, est bien différente de celle qui a lieu gra-

duellement dans les cristaux mixtes des sulfates de magnésium et de zinc par exemple. Comme les modifications produites par l'élévation progressive de la température, les variations causées par le changement progressif de la composition chimique sont continues ou discontinues ; lorsqu'elles sont discontinues, il peut arriver — on le voit par le cas que nous venons de décrire — que l'un des types cristallins s'oriente sur l'autre et reproduise même une partie de sa structure.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Production d'une espèce élémentaire nouvelle de maïs par traumatismes*. Note de M. L. **Blaringhem**, présentée par M. Gaston Bonnier.

A plusieurs reprises (¹) j'ai signalé l'importance des mutilations pour la production des monstruosités végétales. Les rejets qui se développent après la section de tiges en pleine croissance montrent des anomalies de cohésion, de multiplication et de métamorphose des organes qui affectent souvent les caractères d'espèce, de genre, et même de famille. Par leur hérédité partielle, toujours élevée quoique variable avec les conditions de culture, ces formes nouvelles doivent être classées parmi les variétés *ever-sporting* définies récemment par Hugo de Vries (²).

La même méthode expérimentale m'a conduit à la production d'une nouvelle espèce de maïs complètement stable depuis son apparition en 1903. C'est une forme très précoce qui, dans le nord de la France, mûrit ses graines à la fin du mois d'août, alors que la variété fourragère dont elle dérive ne donne de graines mûres que dans les années sèches et chaudes et lorsque la culture en est prolongée jusqu'à la fin d'octobre. Elle en diffère par la plupart des caractères morphologiques :

Espèce origine. — *Zea mays pensylvanica* Bonafous. Grain jaune clair, brillant, de forme aplatie et à pointe arrondie, à embryon ovale, étroit, peu ridé. Epi long de 15^{cm}-20^{cm}, aminci à la pointe, portant 8-10 rangées de 40 à 50 graines serrées; enveloppe composée de 12 à 15 bractées ovales allongées. Panicule mâle étalée et bien fournie (12-20 rameaux). Tiges épaisses, élevées de 1^{m},80 à 2^{m} et souvent 2^{m},50 en terre riche, couvertes de 12 à 15 feuilles longues et larges, portant 2-3 épis fertiles.

Espèce nouvelle. — *Zea mays præcox* Blar. Grain jaune, brillant, à pointe arrondie,

(¹) *Comptes rendus*, t. CXL, 6 février 1905, et t. CXLII, 25 juin 1906.

(²) *Species and Varieties*, Chicago, 1905, p. 309-458.

aussi épais que large, à embryon ovale, large, très ridé à la surface. Epi court, de 8^{cm} à 12^{cm}, presque cylindrique, portant 8-12 rangées de 15 à 25 graines peu serrées; enveloppe de 7 à 10 bractées courtes et larges. Panicule mâle grêle et peu fournie à rameaux courts et rares (1 à 10). Tiges grêles, élevées de 1^m à $1^m,20$, atteignant $1^m,50$ en terre fertile et humide, couvertes de 8 à 10 feuilles courtes et pointues et portant 2 épis fertiles.

En juillet 1902, j'ai fait la section transversale de la tige du maïs de Pensylvanie au ras du sol au moment où la panicule mâle allait apparaître. Des rejets se développèrent immédiatement après la section dont plusieurs anormaux. L'un d'eux était terminé par une grappe florale dont les épillets mâles étaient tous métamorphosés en épillets femelles et me donna à la mi-octobre 60 graines mûres. Plantées en 1903, j'en obtins 28 plantes dont 20 présentaient en août, sans mutilation nouvelle, des anomalies analogues à celles de la plante mère et parfois beaucoup plus accentuées. Elles sont l'origine de la plupart de mes variétés *ever-sporting*.

Parmi elles, je récoltai pour les plantations de 1904, faites à la fois dans le nord de la France et aux environs de Paris, un épi à dix rangs de petites graines terminant un rejet. Toutes les plantes dérivées de cette grappe anormale montrèrent dès ce moment les caractères du *Zea mays præcox* décrit plus haut. Dans les cultures de 1904, 1905 et 1906, je n'ai pu observer aucun retour au type. Le maïs précoce est donc bien fixé; comme sa floraison est terminée bien avant que celle de l'espèce origine soit commencée, on s'explique la facilité avec laquelle j'ai pu l'obtenir pure dès le début.

C'est une espèce nouvelle; elle diffère de toutes les variétés de maïs précoces antérieurement décrites et ne se rapproche d'aucune des formes que j'ai pu me procurer pour la culture par l'intermédiaire du Muséum d'Histoire naturelle. Pour en permettre l'étude, j'en offrirai volontiers des échantillons après la récolte de 1906.

Je la considère comme une espèce élémentaire au sens de Jordan, pour plusieurs raisons. Elle diffère de la forme origine par presque tous ses caractères et, d'autre part, elle a donné naissance, dans ces dernières années, à plusieurs variétés proprement dites. Sans que les caractères qui la définissent comme espèce se soient modifiés, j'en ai obtenu une variété à grains blancs, stable après autofécondation; j'ai isolé aussi une forme à grains ridés dont les cultures de cette année me permettront d'apprécier la valeur. Enfin, le même maïs précoce a donné en 1904 une variété *ever-sporting* très curieuse parce qu'elle présente une anomalie qui m'est inconnue dans la famille des Graminées; cette anomalie consiste dans la métamorphose des glumellules des fleurs mâles en organes épaissis, comparables aux styles des fleurs femelles en ce qu'ils sont terminés par des filaments de plusieurs centimètres de long et couverts de poils.

Le *Zea mays præcox* est analogue aux espèces dues au dimorphisme sai-

sonnier étudiées par Wettstein [1] et explique peut-être leur origine. Par une étude comparée d'espèces voisines, vivant d'une part dans les terres incultes, d'autre part dans les prairies soumises à la coupe plusieurs fois chaque année, Wettstein arrive à conclure que des espèces tardives de *Gentiana, Euphrasia, Campanula,* etc... ont donné naissance à des espèces précoces, morphologiquement très distinctes, qui mûrissent leurs graines avant la fenaison. Selon lui, la sélection, poursuivie dans le même sens par suite de coupes répétées, a déterminé la fixation des formes à dimorphisme saisonnier. Les résultats obtenus sur le maïs me permettent de penser que c'est la coupe même des plantes tardives qui a déterminé l'*apparition subite de formes stables et très précoces* par un processus qui se rapproche bien plus de la mutation de H. de Vries que de la sélection lente de Darwin.

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur la graisse des vins.* Note de MM. E. KAYSER et E. MANCEAU, présentée par M. Müntz.

Dans une Note du 19 mars 1906 nous avons fait connaître les principaux caractères des ferments de la graisse, isolés de vins provenant de trois régions différentes. Nous avions reconnu la formation de mannite et d'acide lactique inactif dans les vins filants.

Des expériences nouvelles ont été faites en vue de préciser les substances attaquées ainsi que les produits de transformation.

Un vin blanc de Champagne, d'une acidité totale de 4g, 386 exprimée en acide tartrique par litre et au titre alcoolique de 9°, 3, a été stérilisé à froid et réparti dans quatres bouteilles. L'une n'a reçu aucune addition de sucre (témoin), les trois autres respectivement : 3,4 pour 100 glucose, 3,35 pour 100 saccharose, 2,2 pour 100 lévulose. Ensemencés avec un ferment gras, tous ces vins étaient filants, à l'exception du témoin, au bout d'un mois; à l'ouverture des bouteilles, il se faisait un dégagement abondant d'acide carbonique.

Résultats analytiques (grammes par litre).

	Sucre initial.	Sucre restant.	Sucre disparu.
Vin témoin.........	1,60	1,31	0,29
Vin avec glucose....	34,09	29,18	8,91
Vin avec saccharose.	33,57	15,33	18,24
Vin avec lévulose...	22,21	1,59	20,62

---

(1) RITTER VON WETTSTEIN, *Der Saison-Dimorphismus als Ausgangspunkt für die Bildung neuer Arten im Pflanzenreiche* (*Ber. d. deut. bot. Ges.*, 1895, Bd. XIII, p. 303-313) et (*Denkschrift für Math. Naturw. Klasse Akad. Wien,* t. LXX, p. 303-346).

Le sucre du vin témoin est exprimé en lévulose, les autres, respectivement, en glucose, saccharose, lévulose; le lévulose est donc l'aliment préféré du microbe.

Les produits formés varient avec le sucre attaqué; le lévulose donne de la mannite, de l'acide lactique et de l'acide acétique avec traces d'acides supérieurs; le glucose de l'acide lactique et des acides volatils, enfin le saccharose donne les produits de ses deux constituants.

Transformations pendant la fermentation (*grammes par litre*).

	Acide fixe formé en acide lactique.	Acide volatil en acide acétique.	Mannite formée.
Vin avec glucose....	0,178	0,091	»
Vin avec saccharose.	2,978	2,202	9,30
Vin avec lévulose...	3,470	2,483	10,64

soit environ 50 de mannite pour 100 de sucre transformé.

Lorsqu'on neutralise le vin partiellement, les produits sont les mêmes avec quelques variantes, seulement le filage apparaît au bout de 10 jours déjà. Nous n'avons pas constaté la formation d'acide succinique, la quantité d'ammoniaque varie avec la nature de sucre ajouté au vin; c'est peut-être un produit de souffrance.

Le ferment employé, de forme nettement bacillaire, ressemble fortement à celui décrit par Kramer; nous avons également isolé des vins de Champagne un ferment gras de dimensions souvent plus petites et affectant la forme de chapelets à nombreux articles (ferment de Pasteur). Il paraît doué d'un pléomorphisme très prononcé, dépendant principalement de l'âge, de la réaction du milieu et de la présence ou de l'absence d'air. Il présente, à ce sujet, beaucoup d'analogie avec le *micrococcus oblongus* de Boutroux et les formes observées par Hansen et Henneberg chez les bactéries acétiques. M. Laborde avait déjà signalé l'existence de plusieurs ferments gras du vin [1].

Tous ces ferments donnent naissance aux mêmes produits, avec des variations de l'ordre de celles qu'on trouve chez les diverses levures alcooliques.

Au point de vue pratique, il résulte de notre étude que le viticulteur exposé à avoir des vins gras aura intérêt à effectuer son ensemencement artificiel avec une levure exempte de lévulose qui fera disparaître une des principales causes de la maladie. Ajoutons que ces ferments peuvent être accoutumés à supporter des doses de plus en plus élevées d'acidité, sans donner toujours naissance à la formation de glaire.

---

(1) *Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 1904.

ZOOLOGIE. — *Nouvelles observations sur l'appareil rétrocérébral des Rotifères.* Note de M. P. **Marais de Beauchamp**, présentée par M. Yves Delage.

J'ai pu, depuis ma première Note, compléter et préciser la notion de l'organe rétrocérébral que j'y avais exposée. J'ai constaté la présence presque constante, en dehors du sac proprement dit, aisément visible et colorable sur le vivant par le neutralroth (le brillant kresylblau donne une réaction tout à fait analogue), d'une seconde formation, de caractères anatomiques tout différents, qui n'est en général décelable que par les coupes; je l'appellerai la *glande subcérébrale*. C'est, en effet, une glande à protoplasma massif, renfermant comme toutes celles des Rotifères des noyaux à gros nucléoles, étroitement appliquée à la face inférieure du cerveau, en avant, par conséquent, du sac (l'œil est généralement situé au point de jonction de ces trois organes). Elle s'effile en arrière en un long conduit, plus exactement, car il n'a pas de parois propres, en une traînée d'une sécrétion très colorable sur les coupes par le lichtgrün et qui se forme en petites gouttelettes dans les parties adjacentes du protoplasma. Ce conduit est uni très intimement à la face ventrale de celui du sac rétrocérébral. A la bifurcation de celui-ci, il se dédouble également et, sans l'abandonner, le croise pour aller s'ouvrir un peu plus en dedans et plus dorsalement que lui.

L'étude comparée de cet organe, surtout chez *Triphylus lacustris* (Ehrenberg) rend vraisemblable l'idée qu'il n'est qu'un dédoublement et une différenciation secondaire du sac rétrocérébral. Dans ce dernier, le réseau formé par la paroi des vacuoles de sécrétion prend également le lichtgrün, tandis que leur contenu (qui a peu d'affinités pour les colorants, en général, après fixation au bichromate osmié) est faiblement métachromatique au bleu Unna, réaction que ne présente pas la glande subcérébrale.

Cette division de l'appareil rétrocérébral paraît très générale, car je l'ai retrouvée dans tous les cas où il est bien développé et où j'ai pu employer la méthode des coupes; en effet, par simple transparence, la glande subcérébrale se confond le plus souvent avec le cerveau en une masse granuleuse masquée par le sac et les cellules de la couronne. Pourtant chez certains Notommatinés, où elle est paire dans toute son étendue, elle prend un grand développement et fait saillie à droite et à gauche du sac en deux lobes parfois plus longs que lui et pouvant renfermer aussi des granulations cristalloïdes; ce sont les lobes accessoires, depuis longtemps signalés, dont j'ai parlé chez *Copeus* et *Eosphora* et qui n'ont aucune continuité réelle avec le cerveau. Chez les *Notommata* tels que *N. aurita* Ehr., on reconnaît à un examen attentif leurs gros

noyaux dans la partie postérieure, en réalité formée par leur fusion, de ce qui semblait d'abord le cerveau seul.

Il en résulte que les trois types d'organe rétrocérébral, distingués dans ma première Note, n'ont rien de fondamentalement distinct, mais sont des modalités d'un même appareil qui ne diffèrent que par le développement relatif des parties et les caractères de la sécrétion. Au point de vue de sa répartition chez les Rotifères, j'ai constaté récemment sa présence dans un grand nombre d'espèces dans la plupart desquelles il n'avait jamais été même entrevu.

Je ne citerai pour le moment que quatre d'entre elles, intéressantes comme appartenant à des familles où l'organe n'était pas mentionné et comme montrant des stades divers de sa régression.

1° Chez *Synchœta oblonga* Ehr., l'œil, placé au bord inférieur et dorsal du cerveau, est formé de deux taches de pigment rouge séparées par une vésicule transparente. Or cette vésicule, qui renferme un petit nombre de granulations opaques analogues à celles des *Notommata*, montre par la coloration vitale un prolongement antérieur et deux branches de bifurcation se terminant au bord supérieur de la tête. C'est donc un véritable sac rétrocérébral, qui paraît manquer complètement chez d'autres espèces de ce genre très homogène comme *S. pectinata*.

2° Dans *Hydatina senta* O.-F. Müller, prise si souvent comme type des Rotifères, il existe aussi un sac rétrocérébral, méconnu jusqu'ici en raison de son faible développement. Il se réduit à une masse protoplasmique irrégulière, qui double la face postérieure du cerveau et renferme des vacuoles très inégales. Elle envoie en haut deux fins cordons protoplasmiques qui se terminent par une extrémité légèrement renflée au niveau de la couronne interne, de part et d'autre de la touffe ciliaire médiane ; on les confond à première vue avec les nombreux nerfs de l'organe rotateur. Mais cordons et vacuoles sont colorables vitalement par les colorants spécifiques.

3° Chez *Asplanchnopus multiceps* Schrank, l'appareil rétrocérébral est extrêmement réduit ; visible chez le jeune, grâce à la présence de deux amas latéraux de granulations réfringentes; chez l'adulte il a presque disparu et peut à peine être décelé sur les coupes.

4° Chez *Anuræopsis hypelasma* Gosse, forme malheureusement de très petite taille, on distingue fort bien un sac dorsal au cerveau, de même aspect que chez les *Euchlanis*. Mais il ne prend absolument pas les colorants vitaux, ce qui, joint à la difficulté des coupes, empêche d'étudier sa terminaison antérieure.

Cette présence de l'appareil rétrocérébral dans un grand nombre d'espèces isolées les unes des autres et réparties au hasard dans la classification, son développement très différent chez des formes très voisines, la grande unité de sa constitution sous une diversité apparente, les nombreuses formes de régression qu'on en rencontre, justifient, je crois, l'hypothèse

qu'il représente un organe primitif, autrefois commun à tous les Rotifères, au moins aux Ploïmides (bien qu'il soit peut-être possible de le retrouver dans les autres groupes), mais régressé ou disparu actuellement dans une bonne partie des genres. Il n'en devient pas moins nécessaire de lui faire place dans notre conception générale de l'organisation de ces animaux.

MÉDECINE LÉGALE. — *Sur un nouveau procédé d'obtention des cristaux d'hémine dans le diagnostic médico-légal des taches de sang.* Note de MM. **Sarda** et **Caffart**, présentée par M. Bouchard.

Récemment, le docteur Antonio Lecha-Marzo (de Valladolid) [1] proposait un nouveau procédé pour le diagnostic des taches de sang. Ce procédé, qui consiste à traiter ces taches par une solution d'iode, la pyridine et le sulfure d'ammonium, nous a paru, après une longue série d'expériences, trop inégal dans ses résultats pour mériter la préférence sur le procédé classique de Teichmann. Mais cet insuccès relatif nous a suggéré l'idée de remplacer l'iode par ses analogues le chlore et le brome et d'entreprendre avec ces corps une série de recherches qui nous a conduits à adopter et à proposer le procédé suivant :

On dépose sur une lame porte-objet une goutte d'une solution sanguine récente ou ancienne, étendue ou concentrée, qu'on évapore lentement à une chaleur modérée. On y ajoute successivement une goutte d'eau chlorée, une goutte de pyridine et une goutte de sulfure d'ammonium, et l'on recouvre avec précaution d'une lamelle couvre-objet. On voit alors, sans nouvelle évaporation, avec un grossissement de 500 diamètres, des cristaux de chlorohématine en nombre vraiment prodigieux.

Ce sont des bâtonnets rhomboïdaux de dimensions variables, tantôt isolés, tantôt groupés en croix, en V ou en X, quelquefois réunis en étoiles; d'une coloration intense rouge brun ou rouge vif.

En même temps que ces cristaux, on en voit en nombre variable qui, groupés en étoiles, en épis, en pinceaux, et d'une coloration rouge très intense, sont constitués par de l'hémochromogène.

Ainsi l'oxyhémoglobine, sous l'action de la pyridine et du sulfure d'ammonium, se transforme en hématine alcaline, puis en hématine réduite ou hémochromogène, qui, unie à l'acide chlorhydrique de l'eau

(1) *Un nuevo procedimiento para el diagnostico medico-legal de la manchas de sangue,* 1906.

chlorée, donne de la chlorohématine. Un excès de sulfure ammonique favorise la production de cristaux d'hémochromogène.

Il faut s'empresser de placer la lamelle couvre-objet. Sans cette précaution, il se forme rapidement une pellicule jaunâtre de cristaux de soufre qui, emprisonnés entre la lamelle et la lame, gênent beaucoup pour l'examen de la préparation.

La solution sanguine, quelle que soit l'ancienneté de la tache, quel que soit l'objet soumis à l'examen, se fait dans les conditions et avec les précautions habituelles. Nous avons expérimenté sur des taches datant de plusieurs années (10 ans). Nous avons toujours obtenu des résultats remarquables.

Avec des taches de rouille contenant une faible quantité de sang, nous avons obtenu, au milieu des particules et des amas noirâtres de rouille qui encombraient la préparation, de nombreux cristaux de chlorohématine très caractéristiques, d'une belle couleur rouge vif qui tranchait sur le fond sombre de la préparation.

Le seul défaut de ce procédé, qu'il est facile de supprimer, c'est que les cristaux ne se conservent pas longtemps à l'air libre. Il est donc nécessaire de sceller les préparations au baume de Canada.

Conclusions. — La réaction qui permet d'obtenir des cristaux de chlorohématine en traitant les taches de sang par une solution de chlore, la pyridine et le sulfure d'ammonium, constitue un excellent procédé de diagnostic, bien supérieur au procédé classique. La technique est des plus faciles; les résultats sont constants; la coloration des cristaux rend la recherche aisée; la réaction se produit rapidement et sans tâtonnements, elle est très sensible. Nous n'hésitons pas à proposer son emploi toutes les fois qu'il sera utile de faire un diagnostic médico-légal de taches suspectes.

GÉOLOGIE. — *Le Gault et le Cénomanien du bassin de la Seybouse et des hautes plaines limitrophes (Algérie).* Note de M. **J. Blayac**, présentée par M. de Lapparent.

Depuis le Mémoire de Coquand [1], le Crétacé moyen de la région orientale de la province de Constantine n'a fait l'objet d'aucun travail

---

[1] H. Coquand, *Descr. géol. de la prov. de Constantine* (*Mém. Soc. géol. de Fr.*, II, t. V, 1854).

original. Au cours de mes études pour le Service géologique de l'Algérie, j'ai reconnu dans le bassin de la Seybouse la présence assez fréquente du Gault et du Cénomanien, que Coquand avait brièvement signalés en trois endroits et j'ai découvert le Vraconnien, qui avait forcément passé inaperçu à ce savant ([1]).

Gault. — Sur la haute plaine des Harectas (Dj. Gueliff, Dj. Hamimat, etc.), le Gault est formé de marnes alternant avec des quartzites et des calcaires (épaisseur totale, 150^m^). Au sud d'Hamimat il repose en concordance sur les calcaires récifaux aptiens du Sidi-Rgheiss et, au nord, sur les marnes de l'Aptien supérieur à *Oppelia Nisus* D'Orb., *Parahoplites gargasensis* D'Orb., etc. Il est peu fossilifère; j'y ai recueilli : *Acanthoceras Milleti* D'Orb., *Ac. tuberculatum* Sow., *Douvilleiceras mamillare* Schloth. Dans la chaîne des Chebka et au voisinage des lacs, près Aïn-M'lila, il affleure sur de longues étendues. J'ai rapporté du Gault des Chebka : *Phylloceras Velledæ* Mich., *Puzosia Mayori* D'Orb., *P. Paronæ* Kilian (cf. *Emerici* Par. et Bonar.), *Douv. mamillare* Schloth., *Turrilites Gresslyi* Pict., etc. ([2]).

A l'ouest des Chebka, au Dj. Djaffa, des marnes de faible épaisseur situées entre l'Aptien et le Cénomanien contiennent *Tetragonites Timotheanum* Mayor, *Desmoceras Parandieri* D'Orb., *Lytoceras Agassizi* Pict., *Puzosia Mayori* D'Orb., etc.

Au Nord-Est, la vallée anticlinale de l'Oued Cheniour offre des couches albiennes (marnes et quartzite : $1^m,50$ à 2^m) reposant en concordance sur l'Aptien très fossilifère que j'ai sommairement décrit (*Comptes rendus,* t. CXXIII, p. 958). Les marnes aptiennes présentent à leur sommet une faune assez voisine de celle de Clansayes : *Parahoplites Abichi, P. gargasensis, Desmoceras cf. Toucasi* Jacob, *Douvilleiceras nodosocostatum, Oppelia Nisus,* etc. Les marnes du Gault immédiatement supérieures à celles-ci m'ont donné : *Desmoceras Beudanti* Brong., *D. Parandieri* D'Orb., *Puzosia Dupini* D'Orb., *P. latidorsata* Mich., *P. Paronæ* Kilian, *Sonneratia raresulcata* Leym., *Douvilleiceras nodosocostatum* D'Orb., etc. Ce niveau nettement albien inférieur est recouvert par le Vraconnien dont je vais parler plus loin.

Au Nord, vers Guelma et le Taya, dans l'axe du géosynclinal crétacé du Tell, le Gault existe entre le Vraconnien et l'Aptien fossilifères, si j'en juge par quelques Ammonites du groupe de *D. Beudanti* et de *D. Dupini.*

Vraconnien. — Les calcaires qui surmontent le Gault à *Desmoceras Beudanti* du Cheniour sont bien stratifiés, à cassure noire, légèrement bitumineux et se débitent en plaques (épaisseur totale, 50^m à 60^m). Ils renferment sur le flanc nord du brachy-anticlinal de cette vallée de nombreux fossiles pyriteux bien conservés. J'ai la certitude que tous les échantillons que j'ai récoltés là proviennent uniquement de ces calcaires, mais pour beaucoup d'entre eux il m'a été difficile de fixer leur niveau d'origine; cependant j'ai pu me rendre compte que les espèces suivantes appartenaient sûrement

---

([1]) J. Blayac, *Compte rendu sommaire de la Soc. géol. de Fr.,* 25 juin 1906.

([2]) J'ai étudié une partie des fossiles cités dans cette Note au laboratoire de Géologie de Grenoble où M. Kilian, à qui je témoigne ici ma vive reconnaissance, m'a prodigué ses savants avis.

au tiers inférieur A de la masse de ces calcaires ; *Phylloceras Velledæ* Mich., *Ph. serum* Opp., *Lytoceras Bourritianum, Gaudryceras multiplexum* Kossm., *G. marut* Stol., *G. Dosei* Fallot, *Tetragonites Timotheanum* Mayor, *T. Jurini* Pict., *Puzosia Paronæ* Kilian, *P. Mayori* D'Orb., *Acanthoceras Mantelli* Sow., *Schlœnbachia inflata* Sow., *Anisoceras Saussurei* Pict., *Turrilites Scheuchzerianus* Bosc., *T. Morrisi* Sharpe, *T. Wiesti* Sharpe, *Baculites Gaudini* Pict. et Camp., *B. baculoides* D'Orb.

Les bancs immédiatement supérieurs B, avec plusieurs des espèces précédentes (*Ac. Mantelli, Schlœnbachia inflata, Phylloceras serum, Tetragonites Timotheanum, Gaudryceras multiplexum, G. marut*, les Turrilites et Baculites), m'ont fourni :

Acanthoceras laticlavium Sharpe, *Ac.* cf. *rotomagense* Defr., *Forbesiceras Largilliertianum* D'Orb., *Lytoceras Pauli* Coq. (du Cénomanien d'Aumale), *Puzosia Denisoniana* Stol., *P. planulata* Sow., var. *africana* (à sillons très chevronnés sur les flancs) et *Turrilites costatus* Lk.

Les derniers bancs calcaires qui surmontent ceux-ci sont très pauvres en fossiles ; j'y ai trouvé quelques moules internes calcaires de *Schlœnbachia inflata* et d'*Ac. Mantelli.*

Dans l'ensemble, la faune des calcaires du Cheniour peut être assimilée à celle du Vraconnien de Sainte-Croix, de Cheville (Alpes vaudoises), de la Tunisie centrale, de Madagascar, de l'Inde (Ootatoor inférieur). On peut même considérer dans le Vraconnien du Cheniour un niveau inférieur A probablement albien et un niveau supérieur B qui est indubitablement cénomanien.

Le Vraconnien affleure aussi : 1° dans la vallée du Bou Hamdan, près Medjez-Amar où j'ai trouvé *Gaudryceras multiplexum* Kossm., *G. vertebratum* Kossm. (formes types de l'Ootatoor inférieur), *Puzosia latidorsata* Mich., etc.; 2° dans le nord des Chebka où j'ai recueilli, avec nombre d'espèces citées du Cheniour, *Gaudryceras* cf. *odiense* Kossm. (de l'Ootatoor inférieur) ; 3° sur le flanc nord du Dj. Djaffa.

On découvrira assurément le Vraconnien en bien des points du Tell algérien ; si j'en juge par les listes de fossiles données par M. Peron, il est présent aux environs d'Aumale et de Berrouaguiah (province d'Alger).

En classant par genres les échantillons vraconniens que j'ai recueillis, j'ai constaté que les *Phylloceras* et les *Lytoceras* étaient en majorité (au moins 50 pour 100), ce qui donne à l'ensemble de la formation un cachet méditerranéen bien net. En outre, les 4 ou 5 espèces indiennes que j'ai indiquées confirment l'hypothèse admise par M. Pervinquière d'une communication directe entre l'Afrique du Nord et l'Inde à cette époque méso-crétacée, hypothèse encore justifiée par la découverte du Vraconnien en Perse (Douvillé, *Congrès géologique de* 1900, 1re partie, p. 439).

Cénomanien. — En plus des affleurements cénomaniens signalés ci-dessus, il faut attribuer à cet étage des calcaires en plaquettes qui, dans la plaine des Harectas, dans la chaîne des Chebka, etc., occupent de grandes étendues au-dessus des schistes et quartzites du Gault ou des calcaires récifaux aptiens.

Ce Cénomanien contient : *Acanthoceras rotomagense* Defr., *Forbesiceras Largilliertianum* D'Orb., *Puzosia planulata* Sow., *Schlœbachia inflata* Sow., associés à des Échinides : *Discoidea cylindrica* Ag., *Hemiaster Aumalensis* Coq. *Epiaster Vatonnei* Coq., etc. Dans le plaine des Lacs il acquiert un facies nettement néritique ; on y recueille : *Heterodiadema libycum* Desor, *Hemiaster batnensis* Coq., *Exogyra flabellata* Goldf., *Ex. Africana* Lk., *Ex. Delletrei* Coq, *Aspidiscus cristatus* M. Edw. et Haime.

C'est le Cénomanien tel qu'il est connu sur les hautes plaines algériennes et dans la Tunisie centrale.

GÉOLOGIE. — *La liquéfaction de l'acide carbonique volcanique en Auvergne. La fontaine empoisonnée de Montpensier.* Note de **Ph. Glangeaud**, présentée par M. de Lapparent.

Les nombreux dégagements d'acide carbonique qu'offre l'Auvergne constituent, comme on le sait, une des dernières manifestations de l'activité volcanique dont ce pays a été longtemps le théâtre. Toutes les sources minérales de cette région renferment ce gaz en quantité notable ; aussi fournit-il, seul ou associé, une des caractéristiques de leur composition chimique. Ces sources sont distribuées sur des cassures-failles de l'écorce terrestre, qui sont des chemins faciles d'ascension de l'eau.

Je n'aurais pas parlé des sources de Montpensier (Puy-de-Dôme) puisqu'elles offrent les caractères généraux que je viens d'exposer, si elles n'avaient présenté, en outre, un intérêt scientifique marqué à d'autres points de vue.

1° Ces sources, situées en pleine Limagne, près du village de Montpensier, à 2^{km} d'Aigueperse, sont alignées sur des cassures de direction NE. L'une de ces sources est connue depuis longtemps sous le nom de *fontaine empoisonnée*. Les animaux qui venaient en effet se désaltérer ou se réfugier dans le creux où elle jaillit étaient rapidement asphyxiés par l'acide carbonique qui y est toujours accumulé. On y recueillait fréquemment des cadavres d'oiseaux, de lièvres, de lapins, de fouines, de chiens, de mou-

tons, etc., Des enfants faillirent même plusieurs fois y trouver la mort.

C'était jusqu'ici la seule source connue. Mais, aux alentours, on remarquait des taches où l'herbe ne poussait pas, taches qui s'alignaient à travers les champs cultivés, dans la direction NE. Ces taches étaient dues à l'asphyxie plus ou moins complète des plantes par l'acide carbonique qui se dégageait en ces points. Si les végétaux ont besoin de ce gaz pour vivre, la trop grande quantité les asphyxie comme les animaux.

Sur mes indications, le propriétaire du champ, M. Margeridon, fit des sondages provisoires en tous ces points et partout il trouva, en effet, des venues abondantes d'acide carbonique.

J'avais depuis plusieurs années attiré l'attention sur ce fait qu'il se dégage, par jour, sans profit, en Auvergne, des milliers de mètres cubes d'acide carbonique.

En liquéfiant ce gaz, disais-je, qui ne coûte rien à préparer, puisqu'on n'a qu'à le puiser dans le sol, et qui est, en outre, *plus pur que le gaz artificiel*, qui renferme fréquemment des produits toxiques (oxyde de carbone, arsenic, etc.), tandis que le gaz naturel ne renferme que de l'oxygène et de l'azote, on utiliserait un élément de richesse très notable.

Ces idées, réalisées depuis longtemps dans les régions volcaniques de l'Allemagne (Eifel, Westphalie, etc.), viennent enfin de recevoir un commencement de solution pratique dans notre pays. Et ce sont les sources de Montpensier qui fourniront bientôt, je l'espère, le précieux liquide réfrigérant et antiseptique, dont les applications deviennent de plus en plus nombreuses.

La quantité de gaz dégagé est actuellement d'environ 500000^{l} par jour; mais j'estime que des recherches bien conduites augmenteront beaucoup ce débit.

2° Les cassures sur lesquelles se trouvent les sources intéressent des marnes-calcaires oligocènes qui ont livré près de là une faune très riche en Mammifères (rhinocéros, crocodiles, tortues, etc.).

Deux de ces sources offrent des particularités très curieuses. Elles sourdent au fond de cavités de plusieurs mètres de profondeur, au milieu d'une boue argileuse consolidée, par places, par des filons d'aragonite.

Or, dans les travaux de captage, on a recueilli, à $4^{m},50$ de profondeur, des vases gallo-romains, puis un squelette humain complet, plusieurs squelettes de bœuf, de cheval, de mouton, qui ont reçu un commencement de fossilisation.

A 5^{m}, on a rencontré un squelette de Mammouth (*Elephas primigenius*), avec ses molaires, ses défenses et les os des membres qui dénotent un animal de taille considérable. Il était accompagné de débris d'ossements de Bison (*Bos priscus*).

J'estime que ces *poches ossifères* résultent de l'élargissement local de la cassure par laquelle arrivent l'eau minérale et l'acide carbonique. Leur profondeur me paraît atteindre au moins 20^{m}. Elles ont été d'abord remplies par des dépôts de ruissellement, par une sorte de lœss plus ou moins argileux, à travers lequel l'eau et le gaz se faisaient jour. Le remplissage de ces poches s'est fait à différentes époques, puisqu'on trouve des squelettes datant d'environ 2000 ans, superposés à des fossiles tels que le Bison et le Mammouth, d'âge pléistocène supérieur, c'est-à-dire ayant au moins 50000 ans.

Ces animaux et l'homme qui les accompagne ne me paraissent pas avoir été entraînés par ruissellement dans les cavités à eau minérale. Ils ont dû y descendre naturellement, *comme le font les animaux d'aujourd'hui*, pour s'y réfugier ou y boire, car les cavités étaient très accessibles et ils *ont dû y être asphyxiés* par l'acide carbonique.

C'est là, à ma connaissance, un *gisement fossilifère unique en son genre*, bien qu'il rappelle à certains points de vue les fentes sidérolitiques et les poches à phosphorites du Quercy.

HYDROLOGIE. — *Sur les résistivités des eaux minérales, leur coefficient de variation avec la température et différenciation des eaux minérales naturelles des eaux similaires fabriquées artificiellement.* Note de M. **D. Negreano**, présentée par M. Lippmann.

I. La résistivité d'une eau minérale est presque une constante physique, caractéristique pour chaque eau minérale en particulier et qui sert à la différencier d'une autre eau minérale. Cette résistivité est d'autant plus petite que la concentration de l'eau minérale est plus grande. J'indique, dans le Tableau suivant, les résistivités de quelques eaux minérales réduites à la température de 18° C. :

Eaux minérales.	Résistivités en ohms-centimètres à 18° C.
Eau minérale de Caciulata (Roumanie).........	328
» Slanic, source n° 1 (Roumanie).	114
» » n° 3 »	48
» » n° 6 »	27,5
Eau minérale de Vichy, source Célestins........	140
» Vittel, grande source..........	500
» Evian, source Cachat..........	1280

II. Déterminant les résistivités aux diverses températures, l'on constate que les résistivités diminuent par rapport à la température. Si l'intervalle de température n'est pas grand, les résistivités R_t à une température t peuvent être exprimées en fonction de la résistivité R_{18} à 18° C. par la relation linéaire

$$R_t = R_{18}[1 - a(t - 18)],$$

où a est le coefficient de variation. La valeur de a est approximativement 0,02.

Voici d'ailleurs les valeurs exactes de a pour les eaux minérales précédentes :

Eaux minérales.	Valeurs du coefficient a.
Eau de Caciulata	0,019
Eau de Slanic, source n° 1	0,024
» n° 3	0,023
» n° 6	0,024
Eau de Vichy, source Célestins	0,023
Eau de Vittel, grande source	0,027
Eau d'Évian, source Cachat	0,026

III. Comme la résistivité d'une eau minérale naturelle est à peu près constante à une température déterminée, cette résistivité diffère notablement de celle d'une eau minérale similaire fabriquée artificiellement à la même température.

Voici quelques exemples. Déterminant la résistivité de l'eau de Vichy, source Célestins, j'ai trouvé la valeur de 140 ohms à 18°C., tandis que pour la résistivité d'une eau minérale similaire fabriquée artificiellement, j'ai trouvé 112 ohms à 18°C. De même la résistivité de l'eau d'Évian, source Cachat, est de 1280 ohms à 18°C. et celle d'une eau minérale similaire artificielle de 1120 à 18°C.

Ces exemples montrent clairement que la méthode des résistivités électriques est une des plus efficaces pour différencier les eaux minérales naturelles des eaux minérales similaires artificielles.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur la structure du test dans les* Fusulines. Note de M. **Henri Douvillé**, présentée par M. R. Zeiller.

La question a été étudiée pour la première fois en 1862 par Carpenter : il lui a paru que le test des Fusulines présente une porosité analogue à celle des Nummulites et

des Rotalines; il reconnaît toutefois que la coquille est toujours plus ou moins altérée, de telle sorte qu'il est impossible de reconnaître avec certitude quelle est sa texture réelle.

Brady décrit en 1876 les Foraminifères du Carboniférien ; bien qu'il laisse systématiquement de côté les Fusulines, il n'en est pas moins intéressant de mentionner qu'il signale dans la plupart d'entre eux une texture arénacée : l'un d'eux présente même un réseau superficiel et un cloisonnement secondaire, analogues, dit-il, à ce que l'on observe dans *Loftusia*. Les quatre genres principaux présenteraient, pour cet auteur, des caractères intermédiaires entre les Perforés et les Imperforés.

Pour de Möller (1878), les Fusulines sont nettement perforées : il en est de même pour certains genres, comme les *Endothyra*, considérés à tort, dit-il, par Brady, comme arénacés et imperforés.

Schwager (1883) considère également les Fusulines et les Schwagérines comme perforées, et il donne les dimensions des pores, variant de 12^{μ} à 3^{μ}, séparés par des intervalles *ordinairement plus petits:* il résulte de cette observation que le test présente la forme d'un réseau dont les mailles sont, toutes proportions gardées, assez largement ouvertes, disposition qui ne se rencontre pas d'habitude dans les Foraminifères perforés. En outre, les pores ou canalicules sont indiqués quelquefois comme bifurqués.

Pour Verbeck et Fennema (1896), les Fusulines sont également perforées.

Les études récentes de Schellwien (1898, *Palæontographica,* vol. XLIV) présentent un intérêt tout particulier parce qu'elles nous donnent pour la première fois une figuration exacte de la texture du test, d'après des microphotographies : le réseau est figuré avec ses mailles *claires* polygonales arrondies, séparées par du tissu plus *foncé,* plus petites du côté externe par suite de la bifurcation des canalicules ; une coupe normale d'une Fusuline américaine représente ceux-ci par un trait de couleur *foncée,* arrondi et élargi en massue du côté interne, rétréci et souvent bifurqué du côté externe. Or, aucun canalicule de Foraminifère perforé n'a jamais présenté cette disposition singulière; en outre, la comparaison avec les réseaux que nous venons de citer semble indiquer que ces lignes foncées correspondent non aux vides des mailles, mais aux parties plus foncées et plus denses qui les séparent, c'est-à-dire à la partie *pleine* du réseau.

Nous avons pu examiner récemment toute une série de calcaires à Fusulines communiqués par M. Lantenois, ingénieur en chef des Mines, directeur du Service géologique de l'Indo-Chine; dans l'un d'entre eux, recueilli par M. Monod à Pang-Oua (Laos), les Foraminifères sont remarquablement conservés : la roche est entièrement formée d'une accumulation de *Fusulina, Schwagerina Verbecki, Doliolina craticulifera;* ce dernier fossile est identique aux formes des monts Semenow (Turkestan russe), figurées par Schellwien, mais il existe en outre une petite espèce nouvelle de *Doliolina* fusiforme, ayant de 5^{mm} à 6^{mm} de longueur sur $1^{mm},75$ de diamètre, qui se fait remarquer immédiatement par les grandes dimensions

des mailles du réseau superficiel, qui atteignent de 30^μ à 40^μ, les intervalles ayant seulement de 7^μ à 14^μ.

Les coupes normales montrent que le test est formé par une mince couche superficielle imperforée, soutenue par des poutrelles, minces d'abord, puis s'élargissant et s'arrondissant ensuite du côté interne : elles constituent des sortes d'alvéoles correspondant aux lignes pleines du réseau ou intervalles des mailles. C'est exactement la disposition que nous avons décrite et figurée dans *Loftusia* (Mission de Morgan, 1904, *Pl. XXXIV*), *Orbitolina* (*B. S. G. Fr.*, 1904), *Dictyoconus* (*Ibid.*, 1905), et qui se rencontre fréquemment dans les Imperforés arénacés (*Spirocyclina, Choffatella :* Schlumberger, *Ibid.*, 1904) : ici seulement les poutrelles sont renflées et arrondies à leur partie inférieure et leur intervalle est rempli par un dépôt de chaux carbonatée transparente, qui se distingue bien des poutrelles elles-mêmes, toujours plus foncées, plus opaques. Cette disposition correspond bien à celle qui avait été figurée par Schellwien, avec cette différence que les prétendus pores ou canalicules représentent en réalité la section des parois des alvéoles, comme nous l'avions fait pressentir.

Ces parois sont du reste de même nature que les cloisons elles-mêmes ; elles sont de même forme et n'en diffèrent que par la grandeur.

Les Fusulinidés ne sont donc pas des Perforés comme on l'admet généralement, mais des Imperforés arénacés présentant une texture particulière du test, que l'on peut désigner comme réticulée ou *alvéolaire*. Ils se rapprochent en somme des *Loftusia* et se rattachent dès lors aux Alvéolines comme l'avaient indiqué autrefois Parker et Jones.

La classification de ce groupe se trouve ainsi notablement simplifiée, les deux branches des Fusulines et des Alvéolines se trouvant réunies en une seule et les *Fusulinella* reprenant leur place normale tout à côté des *Fusulina :* les différents genres sont alors distingués par les caractères habituels, nature du test compacte, arénacée ou alvéolaire, forme de l'ouverture simple ou multiple, existence de dépôts secondaires à l'intérieur des loges et forme de ces dépôts (squelette interne).

On voit en outre que la nature réticulée ou alvéolaire du test n'est pas un caractère de famille comme nous l'avions pensé d'abord avec Munier-Chalmas, mais un simple cas particulier de la texture arénacée et un nouvel exemple de l'*économie dans les constructions,* si souvent mise en pratique par les êtres vivants.

Quand on étudie les Foraminifères carbonifériens, il est frappant de voir que tous les individus paraissent présenter une grande loge initiale; il

semble que les formes microsphériques manquent. Si cette observation se généralisait, elle indiquerait que les Foraminifères paléozoïques ne se reproduisaient encore que par scissiparité, la reproduction par sporulation ne s'étant établie qu'à l'époque secondaire.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur la formation de la glace de fond.* Note de M. **J. de Schokalsky**, présentée par M. Bouquet de la Grye.

Le phénomène de la formation de la glace au fond des bassins lacustres et des rivières est connu depuis longtemps, mais il n'a presque pas été étudié jusqu'à présent. Une Communication faite à la Société de Géographie en février 1904 par un ancien officier de la marine, inspecteur de la navigation à la rivière de Swire (reliant les lacs d'Onéga et de Ladoga), M. L. de Vladimiroff, attira l'attention sur ce phénomène de géographie physique et une Commission spéciale étudia la question et élabora une instruction pour servir à une enquête dont les résultats furent imprimés dans les *Izvestia* de la Société. Cette enquête démontra que la glace de fond se rencontre partout dans la Russie d'Europe, en Sibérie et au Turkestan. Dans la plupart des cas on l'observait dans les rivières, mais elle se trouvait aussi dans les lacs. C'est à la fin de l'automne que se forme la plus grande quantité de la glace de fond qui précède l'embâclement des eaux.

Pendant le courant de l'année 1905, à partir du mois d'avril, la ville de Saint-Pétersbourg, en quête d'une source d'eau potable, organisa des observations en deux points aux bords du lac Ladoga, à une distance de 40^{km} de la ville, où l'on fit des observations, entre autres sur la formation de la glace de fond. Un des observateurs, sur ma prière et mes indications, fit des études spéciales de ce phénomène et m'indiqua le moment où il était dans sa phase la plus développée afin que je puisse arriver moi-même pour l'étudier et prendre des photographies des différentes formes de la glace de fond.

Les premiers vestiges de la glace de fond ont été observés en mi-novembre, puis on l'observa couramment jusqu'au moment où, en février, la surface du lac fut couverte de glace pendant une trentaine de jours; puis le phénomène s'est reproduit vers le milieu du mois de mars quand la glace de surface fut rompue, mais elle était tout autre qu'en hiver.

La nature de la glace de fond est toute différente de la glace ordinaire de surface : elle est constituée d'une multitude de cristaux, ayant une forme de lamelles plus ou

moins grandes, qui au commencement ne sont réunies l'une à l'autre qu'à leurs bases ; puis elles se soudent par les bords si bien qu'elles forment des morceaux poreux ayant jusqu'à 1^{m} et plus de hauteur qui, en se détachant du fond, montent et peuvent casser la glace de surface d'une épaisseur de 1^{cm}.

La glace de fond observée dans le lac Ladoga peut être divisée en 4 catégories. La première se rencontre au commencement de la formation de la glace de fond; ce sont des morceaux sans une structure déterminée, constitués par de petits cristaux globulaires rappelant les cristaux du *firne,* avec des incrustations de gravier, du sable et de la vase. Cette espèce de glace empêche complètement les pêcheurs de faire leur métier en emportant au loin leurs filets, mais elle disparaît à mesure que l'hiver approche; la dernière fois qu'on trouva un pareil morceau fut le 8 janvier 1906.

Plus tard il se forme d'autres espèces de glace de fond; tantôt les cristaux prennent des formes d'écaille de poissons, chacune de 3^{mm} à 5^{mm}, qui se réunissent en morceaux; ces morceaux prennent sous la glace de surface la forme d'une plaque avec une épaisseur de $0^{m},015$-$0^{m},120$ et jusqu'à 1^{m} de grandeur dans tous les sens.

La forme qui est la plus commune est constituée par des lamelles de 1^{cm} à 4^{cm} légèrement soudées l'une à l'autre, souvent sous des angles de 60°. Comme base elles ont une agglomération de cristaux granuleux sur lesquels sont disposées les lamelles très fines et de formes variées. Quelquefois on trouve des lamelles d'une longueur allant jusqu'à $0^{m},26$, ayant une épaisseur de 1^{mm}. Pareilles lamelles furent trouvées au fond à la profondeur de 1^{m}; elles avaient un axe longitudinal duquel rayonnaient à l'angle de 45° des axes secondaires. Souvent on trouve ces lamelles nageantes, séparément, sous la glace de surface, détachées de leurs noyaux mères. Le 31 janvier, sur un amoncellement de la glace à la côte, à une profondeur de $1^{m},75$, on trouva des lamelles ayant jusqu'à $0^{m},87$ de longueur, $0^{m},32$ de largeur et $0^{m},0035$ d'épaisseur.

Enfin on observe de grands morceaux de glace de fond, constitués uniquement par un ensemble de grandes lamelles. Par exemple, on trouva, le 7 janvier 1906, un pareil morceau ayant jusqu'à $1^{m},60$ de longueur, $1^{m},12$ de largeur et $0^{m},35$ d'épaisseur; les lamelles étaient assemblées en groupes dont les lamelles voisines s'étaient soudées, formant en tout un grand morceau.

La glace du fond en forme de lamelles s'incruste aussi dans la glace de la surface où l'on observe souvent des groupes de lamelles quelquefois avec de petits cailloux.

La grandeur des lamelles augmente avec la marche de l'hiver. L'épaisseur de la couche de la glace de fond atteint $0^{m},13$-$0^{m},18$, mais quelquefois elle forme au fond une couche de $0^{m},35$-$0^{m},45$, puis la force ascensionnelle devient suffisante et elle se détache du fond et est emportée par le vent et les vagues.

Un exemple peut donner la vitesse de la formation de ce phénomène. Le 21 janvier, pour les observations de la température de l'eau au fond, on plongea un Negretti-Zambra avec la disposition de Mill attaché à un fil de chanvre de $0^{m},008$ de diamètre. 5 minutes plus tard on lança le messager qui n'atteignit pas le thermomètre. Tout le long du fil il s'était formé des

cristaux de glace d'une épaisseur de $0^m,0085$ et l'instrument lui-même fut entouré d'une couche de $0^m,013$, ce qui prouve que la nature du matériel avait une influence.

Les conditions de la formation de la glace de fond sont dans la plupart des cas les suivantes. La température de l'air est comprise entre — 2° et — 12°C. et celle de l'eau 0°C. jusqu'au fond et peut-être un peu plus basse au fond.

L'état du ciel n'est pas en relation avec le phénomène de la formation de la glace de fond. Pendant toute la période qu'on l'a observée la nébulosité était grande, souvent vers 8-10. Les plus grandes masses de la glace de fond furent observées quand au commencement de l'hiver la surface du lac était souvent libre de la glace de surface; de même au mois de mars elle se formait pendant les périodes pareilles.

On a eu la possibilité de vérifier que ce phénomène se reproduit jusqu'à une profondeur de 7^m, où l'on trouve encore de la glace de fond.

Il est encore impossible de préciser la cause du phénomène observé. Le cas du thermomètre Negretti rapporté plus haut et quelques observations faites selon nos indications démontrent peut-être que la température du sol et des objets au fond est un peu au-dessous de 0° (—0°,05 C.); pour élucider cette question, on se propose de faire des observations l'hiver prochain.

A 4 heures l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures et demie.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 28 mai 1906.

Note sur la protection des navires contre les torpilles automobiles, par M. Bertin, Membre de l'Institut. (Extr. du *Bulletin de l'Association technique maritime.*) 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Note sur le dirigeable mixte « Wellman Chicago Record Herald Polar Expedition ». Paris, imp. Paul Dupont, 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. Janssen.)

Étude sur la constitution des savons du commerce dans ses rapports avec la

fabrication, par François Merklen; avec une préface de M. Haller, Membre de l'Institut. Marseille, typ. Barlatier, 1906; 1 vol. in-4°. (Hommage de M. Haller.)

Observatoire national astronomique, chronométrique et météorologique de Besançon; XVIIe Bulletin chronométrique, années 1904-1905, publié par M. A. Lebeuf. Besançon, J. Millot et Cie, 1906; 1 fasc. in-4° et 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Lœwy.)

Observatoire national astronomique, chronométrique et météorologique de Besançon; XVIIe Bulletin météorologique, publié par A. Lebeuf, années 1901 et 1902. Besançon, imp. Jacquin; 2 fasc. in-4°. (Présenté par M. Lœwy.)

Sur des systèmes de nombres permettant de retrouver rapidement les facteurs premiers d'un nombre, par Ernest Lebon. Lisbonne, 1906; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Appendice à la théorie des équations différentielles, par A.-J. Stodolkiewicz. Varsovie, imp. Noskowski, 1906; 1 fasc. in-8°.

Jahrbuch für das Eisenhüttenwesen; ein Bericht über die Fortschritte auf allen Gebieten der Eisenhüttenwesens im Jahre 1903; im Auftrage des Vereins deutscher Eisenhüttenleute bearbeitet von Otto Vogel; IV. Jahrgang. Dusseldorf, A. Bagel, 1906; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'éditeur.)

Ouvrages reçus dans la séance du 5 juin 1906.

Album de la Nouvelle Flore, représentant toutes les espèces de plantes, photographiées directement d'après nature, au cinquième de leur grandeur naturelle; 2028 photographies figurant toutes les espèces des environs de Paris dans un rayon de 100^{km} et les espèces communes dans l'intérieur de la France, par Gaston Bonnier, Membre de l'Institut. Paris, Librairie générale de l'Enseignement, s. d.; 1 vol. in-12. (Hommage de l'auteur.)

Remarques sur la comparaison entre les Angiospermes et les Gymnospermes, par M. Gaston Bonnier, Membre de l'Institut. (Extr. de la *Revue générale de Botanique,* t. XVII, p. 97.) Paris, 1905; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Les plantes du plateau des Nilghirris (Inde méridionale) *comparées à celles des environs de Paris,* par M. Gaston Bonnier, Membre de l'Institut. (Extr. de la *Revue générale de Botanique,* t. XVII, p. 289.) Paris, 1905; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Leçons sur les séries trigonométriques, professées au Collège de France, par Henri Lebesgue. Paris, Gauthier-Villars, 1906; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Émile Picard.)

Étude sur la stabilité des trains et les chemins de fer à voie de 0^{m},60; Conférence faite aux élèves-ingénieurs des Ponts et Chaussées et des Mines, par M. le Colonel d'artillerie Péchot. (Extr. des *Annales des Ponts et Chaussées,* 2e trimestre 1905.) Paris, E. Bernard; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Léauté.)

Rapport de M. A. de Grossouvre, Ingénieur en chef des Mines, sur *l'aménagement et la conservation des eaux.* Bourges, H. Sire, 1906; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. de Lapparent. Hommage de l'auteur.)

Une station ornithologique dans l'Oise: Nouvelles observations sur les Oiseaux

ayant niché dans le périmètre du territoire de Gouvieux, suivies de la liste des Oiseaux qui y sont régulièrement ou accidentellement de passage, par Xavier Raspail, avec 1 carte et 22 figures. (Extr. des *Mémoires de la Société zoologique de France,* t. XVIII, p. 32.) Paris, 1905; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

La Télégraphie sans fil, par I. Van Dam; avec 74 figures dans le texte. Amsterdam, Scheltema et Holkema, s. d.; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

The Dietetics, by E.-J. David. San-Francisco, 1905; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Ouvrages reçus dans la séance du 11 juin 1906.

Le bilan d'un siècle, 1801-1900, par Alfred Picard, Membre de l'Institut. T. I : *Éducation et Enseignement; Lettres; Sciences; Arts.* Paris, Imprimerie nationale, 1906; 1 vol. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

La genèse des eaux thermales et ses rapports avec le volcanisme, par Armand Gautier, Membre de l'Institut. Paris, H. Dunod et E. Pinat, 1906; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

La Physique moderne, son évolution, par Lucien Poincaré. Paris, E. Flammarion, s. d.; 1 vol. in-12. (Présenté par M. Lippmann.)

Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteïne, 1899-1906, von Emil Fischer. Berlin, Julius Springer, 1906; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Les prix Nobel en 1903. Stockholm, Imprimerie royale P.-A. Norstedt et fils, 1906; 1 vol. in-8°. (Publié par ordre des corporations chargées de décerner les prix Nobel.)

Essai sur le carré magique de N *à* N *nombres,* par Prosper de Lafitte. Agen, 1906; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Le Nouvel-Ontario (*Canada*), par F. Romanet du Caillaud. Paris, 1906; 1 fasc. in-8°.

Ouvrages reçus dans la séance du 18 juin 1906.

Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences; t. CXLI, juillet-décembre 1905. Paris, Gauthier-Villars, 1905; 1 vol. in-4°.

Fossiles de Patagonie. Étude sur une portion du Monde antarctique, par Albert Gaudry. (Extr. des *Annales de Paléontologie,* t. I, 1906, fasc. 3.) Paris, Masson et Cie; 1 fasc. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Annales de l'Observatoire national d'Athènes, publiées par Démétrius Eginitis; t. IV. Athènes, 1906; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Lœwy.)

Inventaire général des richesses d'art de la France. Province : Monuments civils; t. VII. Paris, Plon-Nourrit et Cie, 1905; 1 vol. in-4°. (Offert par M. le Ministre de l'Instruction publique.)

Annales de la Société académique de Nantes et du département de la Loire-Inférieure; vol. VI de la 8e série, 1905. Nantes, 1906; 1 vol. in-8°.

Spelunca. Bulletin et Mémoires de la Société de Spéléologie. Table des nos 32-40, 1903-1905. Paris, au siège de la Société, 1905; 1 fasc. in-8°.

Albert v. Kœlliker zum Gedächtnis, von W. Waldeyer, mit Bildnis. (Extr. de

Anatomischen Anzeiger, t. XXVIII, 1906.) Iéna. 1906; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Some meteorological results of the Scottish national antarctic expedition, by R.-C. MOSSMAN, with plates. (Extr. de *The Scottish geographical Magazine*, mai 1906.) 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Die Krebssterblichkeit im Königreich Sachsen in den Jahren 1873 *bis* 1903, von GEORG RADESTOK. (Extr. de *Zeitschrift des königl. sächsischen statistischen Landesamtes*, 1905, 2e fasc.) 1 fasc. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Memoirs of the Department of Agriculture in India; t. I, n° 1 : *The Bombay Locust* (*Acridium succinctum* Linn.), a report on the investigations of 1903-1904, by H. MAXWELL-LEFROY. Calcutta, 1906; 1 fasc. in-8°.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 25 JUIN 1906.

Théorie des fonctions algébriques de deux variables indépendantes, par ÉMILE PICARD, Membre de l'Institut, et GEORGES SIMART; t. II, 3e fasc. Paris, Gauthier-Villars, 1906; 1 fasc. in-8°. (Présenté en hommage par M. Émile Picard.)

L'âge des derniers volcans de la France, par MARCELLIN BOULE. Paris, Masson et Cie, 1906; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Albert Gaudry.)

Contribucion al estudio del oligoceno en Catalúna, por D. LUIS MARIANO VIDAL y M. CHARLES DEPÉRET, con version francesa (*Mem. de la R. Acad. de Ciencias y Artes de Barcelona;* Vol. V, n° 19). Barcelone, 1906; 1 fasc. in-4°. (Hommage de M. C. Depéret.)

Los Vertebrados del oligoceno inferior de Tárrega (prov. de Lérida), par CHARLES DEPÉRET; con version francesa (*Mem. de la R. Acad. de Ciencias y Artes;* Vol. V, n° 21). Barcelone, 1906; 1 fasc. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Manuel du Répertoire bibliographique universel. Paris, Institut internationa del Bibliographie, 1905; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. le Général Sebert.)

Une erreur musicale, par S. ODIER. Auch, 1906; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Détermination de la hauteur des rayons d'aurores boréales, par V. KOUSNETZOW. (*Bull. de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg*, 1904, septembre, t. XXI, n° 2.) 1 fasc. in-4°.

Systematisches Conchylien-Cabinet von Martini und Chemnitz, herausgegeb. v. H.-C. KÜSTER und W. KOBETT. Nuremberg, Bauer et Raspe, 1905; 1 fasc. in-4°.

Magnetische und meteorologische Beobachtungen an der K. K. Sternwarte zu Prag im Jahre 1905. Prague, 1906; 1 fasc. in-4°.

Resultate des internationalen Breitendienstes; Bd. II, von TH. ALBRECHT und B. WANACH; mit zwei Tafeln. Berlin, 1906; 1 vol. in-4°.

Anuario del Servicio meteorologico de la direccion del Territorio maritimo; tomo sesto, ano 1904. Valparaiso, 1905; 1 vol. in-4°.

Report of the seventy-fifth Meeting of the British Association for Advancement of Science : South Africa, august and september 1905. Londres, 1906; 1 vol. in-8°.

Leland Stanford Junior University. Fifteenth annual Register, 1905-1906. San-Francisco, 1906; 1 vol. in-12.

Annales de l'Observatoire physique central Nicolas, publiées par M. Rykatchew; année 1903, 1re et 2e parties. Saint-Pétersbourg, 1905; 3 vol. in-4°.

Ouvrages reçus dans la séance du 2 juillet 1906.

Service hydrométrique du bassin de la Seine. *Observations sur les cours d'eau et la pluie centralisées pendant l'année* 1904, sous la direction de M. Eyriaud, par MM. F. Launay et E. Maillet; avec un *Résumé* par M. Edmond Maillet. Paris, 1905; 1 fasc. in-f° et 1 fasc. in-4°.

La cure de déchloruration dans le mal de Bright et dans quelques maladies hydropigènes, par le Dr Fernand Widal et le Dr Adolphe Javal. Paris, J.-B. Baillière et fils, 1906; 1 fasc. in-12. (Hommage de M. A. Javal.)

De la quadrature du cercle, par Antoine Raffaelli. Bastia, C. Piaggi et Cie, 1905; 1 fasc. in-8°.

Bulletin météorologique du département de l'Hérault, année 1905, 33e année. Montpellier, 1906; 1 fasc. in-4°.

Bulletin de la Société des Sciences de Nancy, 3e série, t. VII, fasc. 1, 7e année, janvier-mars 1906. Paris, Nancy, Berger-Levrault et Cie, 1 fasc. in-8°.

Bulletin de la Société industrielle d'Amiens; t. XL, n° 1, janvier-février 1906. Amiens; 1 fasc. in-8°.

Die Grösse der Erde, von F.-R. Helmert. Erste Mittheilung. (*Sitzungsberichte der königl. preus. Academie der Wissenschaften;* t. XXVIII, 31 mai 1906.) Berlin, 1 fasc. in-8°.

Publikationen des astrophysikalischen Observatoriums zu Potsdam, herausgegeb. v. Director H.-C. Vogel; Bd. LXX. Potsdam, 1906; 1 vol. in-4°.

Régime hydrologique du Dalelf, par Alex Wallen. Upsal, Almqvist et Wiksell, 1906; 1 fasc. in-8°.

Meteorological observations made at the Adelaide Observatory, and other places South Australia and the northern territory, during the years 1902-1903, under the direction of Charles Todd. Adelaïde, 1905; 1 vol. in-4°.

A continuous record of atmospheric nucleation, by Carl Barus; pub. by the Smithsonian Institution. Washington, 1905; 1 vol. in-4°.

Bulletin mensuel de l'Observatoire météorologique d'Upsal; vol. XXXVII, année 1905, par le Dr H. Hildebrand Hildebrandsson. Upsal, 1905-1906; 1 fasc. in-4°.

Elettricita atmosferica; meditazioni del capitano de Zio Vincenzo. Fossano, 1906; 1 fasc. in-8°.

Resultate der Untersuchung von armirtem Beton auf reine Zugfertigkeit und auf Biegung unter Berücksichtigung der Vorgänge beim Entlasten, bearbeitet von F. Schüle. (*Mitteilungen der Eidgen. Materialprüfungsanstalt am Schweiz. Polytechnikum in Zurich;* Heft 10.) Zurich, 1906; 1 fasc. in-4°.

The Institution of mechanical Ingineers; Proceedings, 1905, parts 3-4. Londres, s. d.; 1 vol. in-8°.

Transactions of the American Society of mechanical Engineers; vol. XXVI, 1905. New-York, 1905; 1 vol. in-8°.

Ouvrages reçus dans la séance du 9 juillet 1906.

Archéologie et Histoire des Sciences, par M. Berthelot, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences; avec publication nouvelle du *Papyrus grec chimique de Leyde* et impression originale du *Liber de septuaginta* de Geber. Paris, Gauthier-Villars, 1906; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Les progrès de la Chimie, 2e série. Conférences faites au Laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne sous la direction de M. A. Haller, Membre de l'Institut. Paris, Gauthier-Villars, 1906; 1 vol. in-8°. (Présenté en hommage par M. Haller.)

La Badiane au Tonkin, par Philippe Eberhardt. (Extr. du *Bulletin économique de l'Indo-Chine,* n° 49, janvier-février 1906.) Hanoï, F.-H. Schneider, 1906; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Berthelot.)

Sur les phénomènes d'intoxication dus aux piqûres d'Hyménoptères, par Paul Fabre. Paris, G. Steinheil, 1906; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Album de Statistique graphique de 1900. Paris, Imprimerie nationale, 1906; 1 vol. in-4°. (Offert par M. le Ministre des Travaux publics.)

Archives de Médecine et de Pharmacie militaires; tome XLVII. Paris, les fils Rozier, 1906. (Offert par M. le Ministre de la Guerre.)

The Norwegian North Polar Expedition 1893-1896. *Scientific results,* edited by Fridtjof Nansen; vol. V. Christiania, 1906; 1 vol. in-4°. (Hommage du Comité Fridtjof Nansen.)

Biologische Untersuchungen, von Prof. Dr Gustaf Retzius; neue Folge, t. XIII; mit XLVIII Tafeln. Stockholm, 1906; 1 vol. in-f°. (Hommage de l'auteur.)

Plan of selected areas, by J.-C. Kapteyn. Groningue, 1906; 1 fasc. in-8°.

Project für die Kgl. belgische Sternwarte in Uccle, von Dr S. Riefler. Munich, 1904; 1 fasc. in-8°.

Preliminary Report of the State Earthquake Investigation Commission. Berkeley, Cal., 1906; 1 fasc. in-8°.

Cambridge Observatory. Annual Report of the Observatory Syndicate, 1905 *may* 1 *by* 1906 *may* 18. S. l. n. d. 1 fasc. in-4°.

ERRATA.

(T. CXLIII, séance du 16 juillet 1906.)

Note de M. *Chudeau,* De Zinder au Tchad :

Page 194, *au lieu de* Damanghou, *lire partout* Damerghou.



J'aurai l'honneur d'entretenir l'Académie des résultats obtenus par ces diverses missions scientifiques.

OPTIQUE. — *Des divers principes sur lesquels on peut fonder la photographie directe des couleurs. Photographie directe des couleurs fondée sur la dispersion prismatique*. Note de M. G. LIPPMANN.

Pour qu'une épreuve photographique reproduise les couleurs du modèle, deux conditions sont nécessaires :

1° La plaque sensible doit garder la trace des différences qui existent entre les diverses radiations qui sont mélangées dans un même rayon incident; il faut, en d'autres termes, que le système employé *analyse* chaque rayon incident.

2° Pour que la lumière incidente soit reconstituée après coup avec sa couleur, il faut que le système utilisé soit *réversible,* de manière à effectuer la synthèse des couleurs élémentaires.

D'après cette remarque générale, on peut se demander si tout phénomène physique qui permet de distinguer entre deux couleurs élémentaires ne pourrait pas servir de principe à un système de photographie directe des couleurs. La dispersion prismatique, utilisée dans le spectroscope, est dans ce cas.

Et en effet cette dispersion prismatique donne une solution du problème de la photographie directe des couleurs.

Un spectroscope photographique se compose essentiellement d'une fente f, d'un prisme, d'une lentille et d'une plaque sensible.

Il effectue évidemment l'analyse de la lumière qui tombe sur la fente. Il reste à montrer que l'appareil est par lui-même réversible et qu'il reconstitue après coup la lumière colorée qui a frappé la fente.

Supposons que la plaque sensible ait été développée, puis remise en place et considérons d'abord le cas où l'on aurait ainsi obtenu un positif. Si la fente a été éclairée par des rayons rouges, par exemple, ces rayons ont donné dans le spectre une image r de la fente. Cette image est transparente sur l'épreuve positive et constitue une sorte de fente qui, lorsque la plaque a été remise en place, est l'image conjuguée de la fente f. Inversement, f est l'image conjuguée de r, d'après le principe de la marche inverse des rayons. Il faut entendre que cette double condition est satisfaite pour les rayons rouges qui ont fourni l'image et pour ceux-là seule-

ment; les rayons d'une autre réfrangibilité auraient une marche différente et ils ne retomberaient ni sur *f* ni sur *r*.

Il s'ensuit que, si l'on éclaire *f* avec de la lumière blanche, la région transparente *r* ne reçoit que les rayons qui l'ont formée et ne laisse passer que ceux-là. Si l'on fait marcher la lumière en sens inverse, c'est-à-dire si l'on éclaire l'épreuve par de la lumière blanche, la fente ne reçoit et ne laisse passer que les rayons qui ont marqué leur trace sur *r*.

Le raisonnement s'applique à des rayons de réfrangibilités quelconques et coexistants. En résumé, le positif photographique étant remis en place et exposé à de la lumière blanche, la fente reçoit une lumière ayant exactement la même composition spectrale que celle qui l'avait éclairée pendant la pose.

Lorsqu'on remplace l'épreuve positive par son négatif, la fente est éclairée par une lumière exactement complémentaire de celle qui avait agi pendant la pose. Dans ce cas, en effet, la place *r* occupée dans le spectre par une radiation déterminée est un trait opaque. Cette radiation ne peut donc plus arriver jusqu'à la fente, car les seules radiations de cette espèce qui auraient pu tomber sur la fente sont celles qui auraient passé par *r*.

En résumé, une fois l'épreuve remise en place, un spectroscope photographique ne se laisse traverser que par les radiations qui ont agi pendant la pose; ces radiations sont remplacées par leurs complémentaires si l'épreuve est négative.

Afin d'appliquer ce principe à la reproduction des couleurs, j'ai installé l'appareil suivant : la fente unique d'un spectroscope est remplacée par une série de fentes très rapprochées : ce sont les lignes fines transparentes d'une trame lignée de 5 traits au millimètre, comme celles que l'on emploie dans l'industrie photographique. Cette trame est fixée à l'entrée d'un agrandisseur photographique, c'est-à-dire d'une boîte munie à sa sortie d'un châssis avec plaque sensible, et portant en son milieu une lentille convergente. Devant cette lentille, j'ai fixé un prisme de petit angle avec son arête parallèle aux lignes transparentes de la trame.

L'image à reproduire est projetée sur la trame; puis la plaque sensible est développée et remise en place. L'appareil étant éclairé en lumière blanche, on revoit l'image qui avait posé, avec ses couleurs. Chaque ligne de la trame fonctionne en effet comme la fente d'un spectroscope.

A la distance de la vision distincte on ne discerne plus les lignes de la trame, et l'image apparaît continue.

L'expérience a été faite d'abord avec le spectre de la lumière électrique : il a été reproduit avec ses couleurs à l'aide d'un positif. Avec un négatif le rouge a été remplacé par son complémentaire, le vert bleu, et le vert par du pourpre. Un vitrail rouge et vert, appliqué sur la trame, a de même été reproduit successivement avec ses couleurs, puis avec les couleurs complémentaires.

Il est nécessaire que le prisme fixé dans l'appareil ait un angle assez petit pour que chaque spectre ait une longueur moindre qu'une interligne : autrement les spectres empiéteraient les uns sur les autres. Il faut également que la plaque photométrique reprenne exactement la position qu'elle avait pendant la pose : cette condition est remplie automatiquement si l'appareil est solide et le calage soigné. Quand on déplace l'épreuve dans son plan les couleurs observées changent rapidement; si on la fait tourner, on observe un moirage coloré. Inversement on la ramène à sa position normale par un petit déplacement qui lui rend son aspect naturel.

On peut employer des plaques orthochromatiques très sensibles, comme celles du commerce; la pose est beaucoup plus courte qu'avec le procédé interférentiel.

Par contre, il est peu commode d'avoir à remettre l'épreuve dans l'appareil même qui l'a fournie, toutes les fois que l'on veut revoir les couleurs. L'épreuve vue à la main est noire et blanche; elle a l'aspect d'une épreuve ordinaire. Vue à la loupe, elle apparaît lignée et chaque ligne est divisée en petites zones qui sont les parties d'un spectre élémentaire.

Il serait peut-être possible de perfectionner ce procédé de manière à éviter l'emploi d'un appareil pour revoir les couleurs et de constituer la plaque de telle façon qu'elle se suffise à elle-même.

Supposons qu'on place une plaque sensible dans une chambre noire ordinaire, sans prisme, mais en interposant une trame, comme on le fait dans l'industrie de la reproduction photomécanique; supposons qu'on ait superposé à la trame, qui a, par exemple, 5 traits au millimètre, un réseau de 500 traits au millimètre. Chaque point lumineux projeté sur la plaque s'étale alors sous forme de spectre qui se photographie. En appliquant la trame avec son réseau sur l'épreuve développée, on doit revoir les couleurs de l'original, à condition de mettre l'œil à peu près à la place qu'occupait l'objectif. Le système est en effet réversible, en vertu du raisonnement donné plus haut.

OPTIQUE. — *Remarques générales sur la photographie interférentielle des couleurs.* Note de M. G. **Lippmann**.

1. Dans la théorie que j'ai donnée de la photographie des couleurs simples et composées, je me suis borné au cas particulier des ondes planes. Or, dans la pratique, les ondes ne sont pas planes; elles sont sensiblement sphériques, puisque l'on projette sur la plaque des images de points. Il est donc bon de généraliser le raisonnement. La théorie ainsi généralisée suggère l'idée d'une série de dispositifs qui pourraient, théoriquement du moins, remplacer le miroir de mercure.

2. Je supposerai d'abord l'objectif parfait et donnant d'un point extérieur une image P réduite à un point. Le point P et son image P′ fournie par le miroir de mercure se comportent comme deux sources synchrones. Les franges d'interférences obtenues ne sont pas planes (sauf l'une d'elles); elles ont la forme d'hyperboloïdes de révolution qui ont P et P′ pour foyers. Ce sont ces franges qui se fixent dans l'intérieur de la couche sensible, sous forme de dépôts photographiques doués d'un faible pouvoir réflecteur.

Supposons les franges formées par de la lumière de longueur d'onde λ et faisons tomber sur la plaque de la lumière blanche diffuse. Un rayon incident quelconque qui passe par P coupe la série des hyperboloïdes qui correspond à des maxima de lumière en une série de points M, M′, M″, ..., et les droites MP, M′P sont *également inclinées* sur la surface de la frange hyperbolique; donc les rayons réfléchis correspondants font partie d'un faisceau conique qui a son sommet en P′. De plus, la réflexion est sélective, c'est-à-dire qu'elle n'est efficace que pour la radiation λ qui a formé le système des franges.

En effet, lorsqu'on passe d'un point M au point suivant de la série, la différence de marche entre les deux rayons réfléchis croît de λ; la différence de phase correspondante est égale à zéro si la radiation incidente a pour longueur d'onde λ et seulement dans ce cas. Les seules vibrations réfléchies en proportion appréciable sont donc celles qui avaient formé le faisceau des franges d'interférence.

Dans la démonstration précédente, P et P′ sont deux sources synchrones, images d'un même point éloigné et rien n'implique que le point P′ ait été obtenu par réflexion sur un miroir. On peut donc généraliser et supposer que le système de ces deux sources ait été obtenu à l'aide de l'un quelconque des dispositifs employés pour faire des franges d'interférence.

En supprimant le miroir de mercure et en fixant un biprisme, ou bien le double miroir de Fresnel, devant l'objectif, on obtiendrait encore le système des points P et P'.

Ainsi l'on peut théoriquement remplacer le miroir de mercure par l'un quelconque des systèmes inventés pour donner des franges dans l'espace. Pratiquement il n'en est pas de même : il faut que les points P et P' soient très rapprochés, et dans ce cas les défauts de construction du biprisme ou du double miroir de Fresnel font que les faisceaux interférents ne se rencontrent plus. On ne pourrait sans doute réussir l'expérience qu'en utilisant les faisceaux illimités fournis par le système de deux miroirs demi-transparents.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce à l'Académie l'envoi, par l'*American Philosophical Society* de Philadelphie, d'un exemplaire de la médaille frappée en l'honneur du deux-centième anniversaire de la naissance de Benjamin Franklin.

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce que le Tome XLIX (Deuxième série) des *Mémoires de l'Académie des Sciences* est en distribution au Secrétariat. Ce Tome renferme la Notice sur Hermite, par M. *Darboux*, un Mémoire de M. *Bertin* et les travaux d'Histoire et d'Archéologie de M. *Berthelot*.

ASTRONOMIE. — *Résultats obtenus pour la détermination de deux constantes instrumentales qui interviennent dans certaines observations méridiennes.* Note de M. H. **Renan**, présentée par M. Lœwy.

Dans une Communication précédente ([1]) j'ai indiqué le principe d'une méthode nouvelle, permettant de mesurer avec une grande précision l'angle formé par les deux fils du micromètre d'un cercle méridien, en même temps que la différence des valeurs des deux vis exprimées en secondes d'arc. Du 21 mars au 7 mai de cette année, plusieurs séries d'expériences de ce genre ont été réalisées au cercle méridien du jardin de l'Observatoire de

---

([1]) *Comptes rendus*, 16 juillet 1906.

Paris et elles ont permis de mettre en évidence un fait inattendu et fort important. Nous avons pu constater, en effet, que l'inclinaison mutuelle des deux fils mobiles n'était pas absolument constante, mais que c'était une fonction de la direction donnée à l'axe optique de la lunette. Comme les mesures effectuées au moyen de la plaque de verre ne dépendent que de la position relative des vis, il a fallu conclure de là que les châssis qui portent les fils mobiles sont susceptibles d'un petit ballottement dans les coulisses qui guident leur course. Ce mouvement est extrêmement faible : d'après nos recherches il ne peut dépasser $0^{mm},02$; il est cependant très intéressant d'en posséder une évaluation exacte, afin de pouvoir corriger les observations de la petite erreur qui en résulte. Nous nous trouvons ici en présence d'un élément qui entre directement dans les mesures de la flexion horizontale de la lunette et nos études fournissent ainsi des indications précieuses pour ce genre de déterminations.

Cette même constatation a encore servi à contrôler et à expliquer une anomalie signalée depuis quelque temps au même instrument. Nous avons dit comment on peut mesurer l'angle appelé K (inclinaison du fil vertical par rapport au plan instrumental) au moyen d'une mire placée dans le méridien; le cercle étant pourvu de deux mires de ce genre, l'une au Nord et l'autre au Sud, il était facile d'effectuer cette détermination pour les deux positions correspondantes de la lunette.

Appelons K_n la valeur obtenue par la mire nord et K_s celle répondant à la mire sud, de très nombreuses mesures ont montré que la différence $K_n - K_s$, au lieu d'être nulle, était une grandeur appréciable, et certainement supérieure à la limite des erreurs des observations. Il est évident que cette différence pouvait être attribuée, soit à un déplacement de l'objectif dans sa monture, soit à une variation réelle de l'inclinaison de ce fil; nos expériences rapportées plus haut ont forcément conduit à admettre cette seconde hypothèse. Le fil de déclinaison devant être affecté de cette même cause d'erreur, il était nécessaire d'en mesurer l'importance, afin d'en tenir compte dans les observations ordinaires des circompolaires.

Un procédé assez simple permet de vérifier l'exactitude de cette conclusion et d'effectuer cette détermination : il est en effet à remarquer que les fils fixes du réticule sont portés par un châssis absolument solidaire du tube de la lunette, et ne pouvant pas par suite changer de position par rapport à lui. Si donc on peut prouver que l'angle d'un fil mobile avec un fil fixe varie en même temps que la direction de la lunette, on sera certain que cela provient bien d'un ballottement de la vis. Or, par une méthode

tout à fait analogue à celle dont nous avons fait usage pour les mires, il est facile de mesurer cet angle : désignons par I' l'inclinaison du fil fixe horizontal, par K' l'angle du fil fixe vertical avec le plan instrumental, ces deux quantités devront être regardées comme des constantes, et chaque opération fournira une valeur de $K - K'$ ou de $I - I'$. Admettant encore pour I les notations indiquées plus haut pour K, nous avons effectué nos mesures, d'abord lorsque la lunette visait l'horizon nord, puis lorsqu'elle visait l'horizon sud, et déterminé ainsi les quatre quantités $K_n - K'$, $I_n - I'$, $K_s - K'$, $I_s - I'$ desquelles nous avons ensuite déduit les valeurs de $K_n - K_s$, $I_n - I_s$, et enfin $K_n - I_n - (K_s - I_s)$.

La première différence fournit un contrôle des résultats obtenus, pour l'angle K, par les deux mires; la deuxième permet d'évaluer le ballottement de la vis de déclinaison; enfin la troisième vérifie les expériences faites avec la plaque de verre. Comme on va le voir par les résultats numériques donnés ci-après, l'accord entre les valeurs trouvées est tout à fait remarquable.

Au moyen de la plaque de verre, j'ai mesuré l'angle $K - I$ pour trois positions de la lunette : en premier lieu, dans la position verticale, l'objectif au nadir, puis dans la position horizontale, en visant d'abord le Nord, et enfin le Sud. Dans la première position, la valeur de $K - I$ était égale à $-2',78$; dans la seconde, elle devenait $-2',82$ et enfin $-2',20$ dans la troisième. A cause de la facilité avec laquelle s'exécute ce genre de pointés, l'erreur probable de chacune de ces valeurs est très faible; on peut admettre que, pour une moyenne de dix déterminations indépendantes, elle ne dépasse pas $\pm 0',03$.

En adoptant les notations ci-dessus, on aura donc

$$K_n - I_n = -2',82, \qquad K_s - I_s = -2',20, \qquad K_n - I_n - (K_s - I_s) = +0',62.$$

D'une très longue série de mesures faites au moyen des mires par M. Fayet, on déduit une valeur de $+0',43$, pour la différence $K_n - K_s$.

Enfin, par les mesures directes des inclinaisons des fils mobiles sur les fils fixes, effectuées par M. Fayet et par moi, nous avons obtenu

$$K_n - K' = -1',48, \qquad K_s - K' = -1',88,$$
$$I_n - I' = -3',82, \qquad I_s - I' = -3',62;$$

d'où l'on tire

$$K_n - K_s = +0',40, \qquad I_n - I_s = -0',20, \qquad K_n - I_n - (K_s - I_s) = +0',60.$$

Les valeurs trouvées par les diverses méthodes sont donc bien les mêmes.

Quant à la différence B — A des valeurs des tours de vis, il est bien clair qu'elle est complètement indépendante de la position de l'instrument : en prenant la moyenne de toutes les mesures nous avons trouvé

$$a = b = 103^t,815, \qquad a' = b' = 103^t,891;$$

nous en déduisons

$$B - A = 0,000732\,A,$$

et, en supposant $A = 59'',4$, nous trouvons

$$B - A = 0'',0435.$$

L'erreur probable de ce résultat est inférieure à $\pm 0'',0007$; un nombre considérable de mesures directes de A et de B ne pourrait que très difficilement atteindre une telle approximation.

ASTRONOMIE. — *Observations de la comète Finlay* (1906 *d*) *faites à l'équatorial coudé de l'Observatoire de Lyon*. Note de M. **J. Guillaume**, présentée par M. Lœwy.

Dates. 1906.	Temps moyen de Lyon.	✶ — ★. Δα.	Δδ.	Nombre de comparaisons.	Étoiles.
	h m s	m s	′ ″		
Juillet 21....	14. 1.52	−0. 0,85	+0.23,3	12:12	1
» 28....	14.23.11	+0. 7,60	−3.51,8	12:12	3

Positions des étoiles de comparaison pour 1906,0.

Étoiles.	Ascension droite moyenne.	Réduction au jour.	Déclinaison moyenne.	Réduction au jour.	Autorités.
	h m s	s	° ′ ″	″	
1........	0.12.34,15	+1,44	−11.29.35,4	+13,6	BD−11,38 rapp. à 2
2........	0.14. 0,55	»	−11.28.13,4	»	Yarn-Frisby, 124
3........	1. 8.44,31	+1,33	− 6.41.58,0	−11,5	BD−6,234 rapp. à 4
4........	1. 5.45,54	»	− 6.35. 9,8	»	Warschau, 182

Positions apparentes de la comète.

Dates. 1906.	Ascension droite apparente.	Log. fact. parallaxe.	Déclinaison apparente.	Log. fact. parallaxe.
	h m s		° ′ ″	
Juillet 21..........	0.12.34,74	−9,356	−11.28.58,5	+0,856
» 28..........	1. 8.53,24	−9,381	− 6.45.38,3	+0,833

Remarques. — La comète a l'aspect d'une nébulosité circulaire à bords diffus, avec condensation centrale de 12e gr. Éclat total 11e,5 gr. Le 21, le voisinage de l'étoile a

gêné une partie des mesures. Il y a un écart notable entre la position différentielle actuelle des étoiles 1 et 2 (BD —11°, 38 et —11°, 44) et celle de BD (en 1855 : $\Delta\alpha$ —1^{m}27^s,4 et $\Delta\delta$ — 2′,7). Le 28, le vent produit des déplacements du bras de la lunette pendant la comparaison de l'étoile par passages.

Comparaison à l'éphéméride de M. Schulhof.

	O. — C.	
	α.	δ.
Juillet 21............	—5^{m}47^s	—59′
» 28............	—4^{m}31^s	—62′

GÉOGRAPHIE. — *La superficie de la Russie d'Asie et la méthode employée pour la mesurer*. Note de M. J. DE SCHOKALSKY, présentée par M. Grandidier.

Le promoteur de cette œuvre, mon maître et mon ami feu le Général de Tillo, fut emporté par la mort au commencement de ce travail et la tâche de le continuer et de l'achever m'est échue ; j'ai été secondé par le capitaine-ingénieur K. Griboedoff.

Le tome Ier de l'Ouvrage que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie contient des Tableaux où l'on trouve les superficies des bassins de tous les fleuves et rivières qui sont marqués sur la carte de l'État-Major russe, à 1 : 4200000 ; puis ces superficies par zones de 0°, 5 de lat. pour pouvoir faire les groupements désirés ; en outre, il y a deux Tableaux où sont données les superficies des divisions administratives, à la date de 1902 et à la date du 1er janvier 1905. Chaque chiffre des Annexes I, II et III est le résultat de *trois mesures indépendantes*.

Nous avons commencé notre travail par une étude des systèmes des mesures de superficie actuelles et surtout de celle employée par M. de Strelbitsky en 1874 et 1889. Cette étude nous a conduit à une autre méthode, dérivée des anciennes, qu'on pourrait nommer « système de mesure des superficies sur les cartes par zones ». Nous avons mesuré nos superficies par zones de 0°, 5 ; pour chaque zone on a établi par des mesures préalables et multiples combien de kilomètres carrés correspondent à un millimètre carré de la palette transparente (*Annexes IV, a* et *b*). Alors pour chaque zone le résultat pour une superficie quelconque sera un nombre de trapèzes entiers augmenté de quelques petits carrés de la planchette ; il restera à calculer au moyen des tables géodésiques le nombre des kilomètres carrés correspondants. Nous évitons complètement l'erreur dans la valeur des divisions de la palette due à l'incertitude du choix du trapèze auxiliaire, prenant les zones d'une telle hauteur que ces erreurs sont moindres que la précision des mesures.

Après avoir étudié toutes les causes d'erreurs accidentelles nous avons établi des formules, représentant la valeur de ces erreurs. Dans notre système, où il ne reste qu'à mesurer les petits « morceaux » aux deux bouts d'une partie de la zone, tout dépend de la précision de cette mesure. Elle peut être entachée des erreurs : 1° du réseau; 2° de la mesure de la superficie du « morceau », et cette dernière provient des causes suivantes : *a.* les divisions de la palette ne coïncident pas avec le réseau de la carte; *b.* ces divisions ont des erreurs spéciales; *c.* on évalue les parties d'une division avec une certaine erreur; *d.* le papier de la carte est sujet à un rétrécissement; *e.* on évalue le nombre des petits carrés de la palette dans un « morceau » en nombre rond de carrés.

Prenant en considération toutes ces causes d'erreurs, nous avons établi la formule suivante, qui donne la précision de mesure d'une superficie quelconque pour laquelle on a dû mesurer m « morceaux » séparés : $v = 60\sqrt{m}^{\text{km}^2}$.

On peut faire une comparaison des précisions des systèmes de mesure des superficies ordinaire et par zones :

Superficies en kilomètres carrés.	Système ordinaire pour 100.			Par zones. Moyennes pour 100.			Par zones. Minima pour 100.	
Jusqu'à 10000..........	10	5	2,5	3,5	3,0	2,0	3,6	2,6
De 50000 à 200000......	0,6		0,2	0,5		0,25	0,6	0,3
De 200000 à 1000000...	0,2		0,15	0,2		0,09	0,25	1,11
Plus de 1000000........	0,2		0,15	de 0,75 et moindre			de 0,85 et moindre	

Le système de mesure par *zones* donne une plus grande précision, surtout pour des superficies petites et grandes. Par exemple, nous avons mesuré la superficie de l'Asie russe avec une erreur probable

$$v = 60\sqrt{993} = \pm 1890^{\text{km}^2} \quad \text{ou} \quad 0,012 \text{ pour } 100.$$

Nous avons fait trois mesures indépendantes de cette superficie.

Nous avons trouvé pour *la superficie de la Russie d'Asie,* sans Boukhara, Khiva, les provinces de Transcaucasie, les mers intérieures et les îles, c'est-à-dire : *la Sibérie, le Turkestan et les parties des gouvernements d'Oural, de Perm et d'Orenbourg* dans les limites de la Carte de l'édition de 1884 (avec correction jusqu'à 1902) égale à

$$16085530 \pm 1890^{\text{km}^2}.$$

La Carte de l'État-Major étant établie d'après le sphéroïde de Bessel, nous nous sommes servi des Tables géodésiques de Bessel calculées par M. le professeur H. Wagner dans le Tome IV du *Geograph. Jahrbuch.* Il est

intéressant de remarquer que, si l'on utilisait le sphéroïde de Clark, la superficie de la Russie d'Asie augmenterait d'environ 5000^{km^2}.

Il faut faire encore une remarque à propos de notre système de mesure des superficies par *zones*. Elle permet de totaliser les mesures des superficies par parties et non directement en superficies principale et définitive, ce qui donne une vraie garantie contre les fautes de calculs et les répartitions de ces fautes sur des zones de latitudes toutes différentes.

En conclusion, nous pouvons ajouter que, au moment présent, l'état de la cartographie de l'Asie russe est au-dessous de la précision des mesures de superficie; cette dernière est faite avec une erreur probable de $\pm 2000^{km^2}$ et les travaux d'une seule expédition hydrographique ont changé cette superficie de $28\,000^{km^2}$, soit 15 fois plus que l'erreur probable de la mesure.

CHIMIE MINÉRALE. — *Combinaisons de l'ammoniac avec les chlorure, bromure et iodure aureux*. Note de M. **Fernand Meyer**, présentée par M. H. Moissan.

Nous avons étudié l'action de l'ammoniac sec, liquide ou gazeux sur les composés halo-aureux.

Iodures ammoniacaux. — En liquéfiant l'ammoniac sec sur l'iodure aureux préparé (¹) par action directe des éléments, parfaitement sec, il se produit une pâte blanche, légèrement soluble dans le liquide. On laisse le liquide en excès s'échapper vers — 28°, il abandonne sur les parois des cristaux blancs. Le gaz ammoniac qui s'échappe n'entraîne pas d'iode. La masse d'ammoniac fixée correspond à la formule $AuI, 6\,AzH^3$ en tenant compte du léger excès d'or qui peut être contenu dans l'iodure et de la différence des densités des gaz qui remplissent le tube à expérience au début et à la fin de la préparation. AzH^3 mesuré : 24,3 pour 100; calculé pour $AuI, 6\,AzH^3$: 23,9 pour 100; calculé pour $AuI, 6,5\,AzH^3$: 25,4 pour 100.

Nous avons préparé le *même composé* en évitant la liquéfaction de l'ammoniac, en opérant très près de la température à laquelle elle se produit. Dans ces conditions, le produit est entièrement amorphe. On est sûr qu'il ne retient plus physiquement d'ammoniac liquide. Deux analyses ont donné respectivement 24,3 et 24,1 de AzH^3 pour 100.

Le corps $AuI, 6\,AzH^3$ est dissociable. La pression de dissociation est très voisine de

(¹) Fernand Meyer, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, 1904, p. 733.

la pression maxima de l'ammoniac liquide aux mêmes températures; elle est de 76^{cm} de mercure à 28°. Si on laisse ce composé se réchauffer lentement à la pression atmosphérique, il perd 2^{mol} d'ammoniac de — 28° à 15°, 1^{mol} vers — 10°, 2^{mol} vers + 20° et il reste dans le tube le composé AuI, AzH^3.

Au mesuré : 57,5 et 57,6 pour 100; calculé : 57,7 pour 100.

La pression de dissociation de ce dernier composé est presque nulle à la température ordinaire, car on en extrait à la trompe des quantités négligeables de gaz.

Le même corps AuI, AzH^3 se produit lentement lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sur l'iodure aureux. L'iodure vert blanchit en augmentant de volume. Dans deux expériences on a fixé 4,66 pour 100 et 5,20 pour 100 de AzH^3 (calculé 4,99 pour 100).

L'iodure mono-ammoniacal est une poudre blanche très fine. Chauffé il abandonne de l'ammoniac et, presque à la même température, de l'iode. Il reste de l'or. L'eau pure le décompose avec dépôt d'or et formation d'iodure d'ammonium. L'air humide le détruit de la même façon. Les acides étendus donnent des sels d'ammonium de ces acides et de l'iodure aureux. L'eau régale le dissout. La potasse le transforme en une poudre noire fusant dans une flamme.

Bromure ammoniacal. — Aussitôt que l'ammoniac se liquéfie sur du bromure aureux, même à — 40°, ce composé que le gaz avait blanchi se détruit partiellement avec dépôt d'or, formation d'iodure d'ammonium et d'iodure d'or ammoniacal.

Si l'on envoie du gaz ammoniac sur du bromure aureux, le dégagement de chaleur est considérable, il se produit de l'or, du bromure d'ammonium et de l'azote. Mais, en faisant passer un courant lent de gaz ammoniac sur le bromure AuBr maintenu à + 18°, il se fixe de 10,8 à 11,1 pour 100 d'ammoniac. Il se forme donc : AuBr, $2AzH^3$ (AzH^3 calculé : 10,9 pour 100).

Le bromure ammoniacal est une poudre parfaitement blanche très fine décomposée par l'eau et l'air humide. Chauffé il laisse de l'or; de l'ammoniac, du brome et du bromure d'ammonium se dégagent. L'acide chlorhydrique donne du chlorure d'ammonium et le mélange d'acides halo-auriques qu'il donne avec AuBr seul. L'eau régale le dissout.

Chlorures ammoniacaux. — L'ammoniac liquéfié sur le chlorure aureux donne une pâte blanche, très peu soluble dans le liquide. A — 28° sous la pression atmosphérique, après départ de l'ammoniac en excès, le produit obtenu correspond à la formule AuCl, $12AzH^3$.

Si on laisse la température s'élever lentement, ce corps abandonne presque continuellement de l'ammoniac sans manifester nettement l'existence de composés intermédiaires. Il reste finalement dans le tube le composé AuCl, $3AzH^3$. Au calculé : 69,4 pour 100 (trouvé : 68,2; 70,3; 70,5).

Ce chlorure ammoniacal est une poudre blanche, sa pression de dissociation à + 20° est négligeable. On ne peut en extraire de quantités notables d'ammoniac à la trompe à mercure. Chauffé, il garde sensiblement la même composition jusqu'à 180°, température à laquelle il se décompose en or et chlorure d'ammonium. Il est décomposé par l'eau et très lentement par l'air humide. Les acides étendus donnent des sels d'ammonium, des acides et un précipité blanc caillebоté analogue au chlorure d'argent, mais légèrement soluble dans l'acide chlorhydrique et qui ne peut être lavé à l'eau pure sans décomposition. L'eau régale le dissout. La potasse donne un dégagement d'ammoniac et un composé brun d'or fulminant. L'acide sulfurique concentré le dissout d'abord, mais en quelques instants de l'or précipite.

Le composé $AuCl, 3AzH^3$ ne peut s'obtenir par l'action de l'ammoniac gazeux sur le chlorure aureux, car il y a toujours dégagement considérable de chaleur, réduction, dépôt d'or et formation de chlorure d'ammonium, même si l'on plonge le tube à réaction dans l'eau courante à + 12°.

Expériences dans des tubes en V. — Nous avons essayé d'isoler les cristaux des composés les plus ammoniacaux en opérant dans un tube en V et en faisant d'une branche à l'autre des décantations suivies de distillations; il fallait maintenir les températures des deux branches très voisines et très constantes. La solubilité va en décroissant de l'iodure au bromure et au chlorure. Les cristaux obtenus sont toujours mélangés de chlorure ou de bromure ou d'iodure d'ammonium, car il faut effectuer un grand nombre de décantations et à chaque opération un peu de sel d'ammonium se produit et se dissout dans l'ammoniac.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques réactions du chlore liquide*. Note de MM. V. **Thomas** et P. **Dupuis**, présentée par M. H. Moissan.

La facilité avec laquelle on peut aujourd'hui obtenir les basses températures permet d'une façon très simple de tenter de nombreuses réactions, difficiles à réaliser il y a encore quelques années. Ces réactions à basse température n'ont pas par elles-mêmes un très grand intérêt, mais, prises dans leur ensemble, elles fournissent quelques données dignes d'être notées sur la loi de variation de l'affinité chimique [1].

Nous relaterons dans ce Mémoire quelques expériences relatives au chlore liquide.

---

(1) Comparer la Note de l'un de nous parue dans la *Revue d'Auvergne*, V. Thomas, 1er fasc. 1906, page 49.

Action sur l'iode. — L'iode au contact du chlore liquide s'attaque rapidement ; on obtient une masse brune se transformant en présence d'un excès de chlore en une poudre jaune : c'est du trichlorure d'iode insoluble ou très peu soluble dans un excès de chlorure liquide. C'est, à notre avis, le procédé le plus pratique pour préparer au laboratoire des quantités considérables de ce corps rigoureusement pur. Comme ce chlorure d'iode réagit avec une énergie extrême sur les carbures d'hydrogène en général en donnant les produits de chloruration ultime, on aura souvent intérêt à le préparer séparément et à l'employer ultérieurement en quantité calculée comme agent de chloruration. Grâce à lui on peut préparer par exemple très rapidement, à partir du benzène, le chlorure C^6Cl^6.

En réagissant sur certains iodures, l'iodure de plomb entre autres, le chlore liquide fournit également du chlorure d'iode et un chlorure métallique.

Action sur le brome. — L'expérience montre que le chlore réagit sur le brome, à basse température, comme il le fait sur l'iode. On obtient du protobromure BrCl susceptible de fixer à nouveau du Cl avec formation vraisemblable d'un trichlorure $BrCl^3$. Si la formation d'un perchlorure est hors de doute, sa formule demande à être confirmée, car nous n'avons pu jusqu'ici trouver une méthode analytique conduisant à des résultats certains. C'est une masse rouge solide au voisinage de — 75°. Il fond à une température légèrement supérieure en un liquide rouge orangé clair bouillant à — 19° et fournissant des vapeurs d'un vert beaucoup plus foncé que la vapeur de chlore. Déjà bien au-dessous de 0°, il se décompose; le résidu liquide est constitué par du protochlorure. Si, lorsque tout dégagement de chlore a cessé, l'on refroidit énergiquement, le chlorure BrCl se solidifie en une masse rouge foncé vers — 39°.

Action sur le soufre, le sélénium et leurs composés. — Le chlore liquide réagit sur les corps de la deuxième famille.

La réaction est pénible avec le soufre qui ne réagit nettement qu'au voisinage du point d'ébullition ; par contre, le sélénium et le tellure réagissent facilement en fournissant d'abord les chlorures MCl^2, puis les chlorures MCl^4. La méthode convient bien pour préparer des chlorures au maximum.

Des composés du type MO^2, seul l'anhydride sulfureux réagit sur le chlore liquide.

Lorsque dans un tube fortement refroidi on fait arriver un mélange de chlore et de gaz sulfureux, les deux gaz se condensent en un liquide homo-

gène; par élévation de température on peut constater que la volatilisation des gaz condensés n'est pas complète.

Il reste à la température ordinaire un liquide dense décomposable par l'eau avec formation d'acides sulfurique et chlorhydrique : c'est du chlorure de sulfuryle SO^2Cl^2. La réaction est intéressante puisque à température ordinaire elle ne se reproduit, en l'absence des catalyseurs, même à la lumière solaire, qu'avec une extrême lenteur.

La combinaison se produit-elle avec les gaz liquifiés par suite de la « concentration » plus grande des masses réagissantes ? C'est là une hypothèse assez vraisemblable qui, si elle se vérifiait, pourrait conduire à quelques résultats pratiques intéressants.

Action du chlore liquide sur l'arsenic, l'antimoine, le bismuth et l'or. — La réaction ne se produit facilement qu'avec l'arsenic. Elle n'a pas lieu à —75°. Mais à la température d'ébullition du chlore elle est très énergique et accompagnée de phénomènes lumineux. On obtient des fumées blanches de trichlorure d'arsenic.

Le bismuth peut être conservé très longtemps au contact du chlore liquide sans paraître éprouver d'attaque; même à la température d'ébullition l'attaque, si elle se produit, est extrêmement faible, car, en laissant revenir l'appareil à la température ordinaire et projetant le bismuth dans l'eau, on n'obtient qu'une liqueur légèrement opalescente.

L'antimoine se comporte à la façon du bismuth. L'or ne s'attaque qu'avec une extrême lenteur par le chlore liquide et il y a formation de trichlorure d'or.

Action du chlore sur le sulfure de carbone. — Il est curieux de noter ici que le chlore gazeux qui réagit si facilement sur le sulfure de carbone est sans action à basse température. Il paraît s'y mélanger en toutes proportions et le mélange se conserve très bien sans qu'on puisse y déceler, même après plusieurs heures, l'odeur du chlorure de soufre.

Action du chlore sur quelques chlorures métalliques au minimum. — Dans une Note publiée dans les *Comptes rendus* [1], l'un de nous a montré que le chlorure thalleux TlCl abandonné au contact du chlore liquide se transformait en sesquichlorure Tl^2Cl^3. Quelle que soit la durée de la réaction on ne peut jamais obtenir un chlorure plus riche en chlore.

Il nous a paru intéressant de rechercher si l'inertie du chlore se conserve aux basses températures vis-à-vis de certains chlorures tels que le chlorure plombeux et le chlo-

---

[1] V. Thomas, *Comptes rendus*, t. CXLII, 1906, p. 838.

rure manganeux, qui sont susceptibles, dans des conditions déterminées, de se chlorer avec formation de perchlorures.

L'expérience ne laisse aucun doute à ce sujet : le chlorure plombeux et le chlorure manganeux sont stables en présence de chlore depuis les températures les plus basses jusqu'au point d'ébullition de ce corps.

Dans les mêmes conditions, le permanganate de potasse reste inattaqué.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les alliages de manganèse et de molybdène.* Note de M. **Arrivant**, présentée par M. H. Moissan.

Les alliages de manganèse et de molybdène n'ont été que peu étudiés jusqu'ici ; en chauffant ensemble les métaux purs ou en réduisant par l'aluminium le mélange de leurs oxydes, j'ai pu préparer une série d'alliages titrant de 12,25 à 29,64 pour 100 de molybdène.

Dans le premier cas, les métaux en poudre (¹) mélangés et fortement comprimés, sont chauffés au four Schlœsing dans une nacelle en magnésie placée dans un tube en porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène. La température mesurée à la pince thermo-électrique était voisine de 1500°.

Dans le deuxième cas, la réaction entre l'aluminium et le mélange des oxydes (Mn^3O^4 et MoO^2) est effectuée dans un creuset de magnésie et amorcée par un mélange de bioxyde MnO^2 et d'aluminium en poudre fine. En mettant un excès suffisant d'oxydes il ne reste pas d'aluminium dans l'alliage.

Voici la composition des alliages formés (²) :

	I*.	II.	III.	IV*.	V.	VI*.	VII.	VIII*.	IX.
Mo...	12,25	14,25	15,18	17,15	18,75	22,85	23,70	27,15	29,64
Mn...	87,70	84,64	84,40	81,95	81,12	77,05	76,15	72,60	69,88
	99,95	98,89	99,58	99,10	99,87	99,90	99,85	99,75	99,52

Propriétés. — Ces corps se présentent sous la forme de culots bien fondus et homogènes, ils sont cassants et durs au point que certains rayent le verre avec facilité. Ils ne sont pas magnétiques.

L'air est sans action sur eux; l'acide azotique étendu ou concentré les dissout complètement. L'acide sulfurique concentré et bouillant, le bisul-

(¹) Le molybdène ayant servi à ces essais était préparé par réduction de l'oxyde dans l'hydrogène au rouge vif. Le manganèse était du métal aluminothermique pur.

(²) Les alliages marqués d'un astérisque ont été obtenus directement.

fate de potasse ainsi que l'azotate et les carbonates ont encore une action complète. L'acide fluorhydrique et l'acide chlorhydrique les attaquent aussi rapidement.

L'acide acétique étendu et froid agit aussi avec énergie, mais l'action est toujours incomplète, de même pour l'acétate d'ammoniaque en solution alcoolique étendue. L'emploi de ces réactifs m'a permis de séparer deux constituants de formules simples : Mn^6Mo et Mn^4Mo.

Alliage Mn^6Mo. — Il a été retiré des cinq premiers alliages titrant de 12,25 à 18,75 pour 100 de molybdène. Lorsqu'on les traite par l'acide acétique ou l'acétate d'ammoniaque en solutions alcooliques [1] très étendues, l'attaque vive au début ne tarde pas à se ralentir, puis elle cesse malgré l'addition de nouvelles doses d'acide. Le résidu repris par l'alcool acétique plus concentré et chaud qui enlève les dernières traces de manganèse libre est constitué par une poudre cristalline formée de lamelles brillantes correspondant à Mn^6Mo.

Les analyses effectuées sur les résidus correspondant aux cinq premiers culots ont donné les chiffres suivants :

	I*.	II.	III.	IV*.	V.	Calculé pour Mn^6Mo.
Mo.....	21,97	22,14	22,50	22,12	22,03	22,54
Mn.....	78,09	78,20	77,41	77,63	78,17	77,46
	100,06	100,34	99,91	99,75	100,20	100,00

Alliage Mn^4Mo. — Il a été isolé de la même manière des quatre derniers culots titrant de 22,85 à 29,64 pour 100 de molybdène. Il suffit de les épuiser par l'alcool acétique plus ou moins concentré. Généralement on ne dissout que du manganèse et tout le molybdène se retrouve dans le résidu. L'analyse a donné les chiffres suivants :

	VI*.	VII.	VIII*.	IX.	Calculé pour Mn^4Mo.
Mo..............	31,30	30,24	30,80	30,00	30,38
Mn..............	68,05	69,24	69,05	70,15	69,62
	99,35	99,48	99,85	100,15	100,00

Propriétés de ces alliages définis. — Mn^6Mo se présente sous la forme de lamelles brillantes et légères, sa densité à 0° est de 7,28, inférieure à la densité calculée 7,50 ; Mn^4Mo est constitué par une poudre plus fine formée de grains brillants, sa densité à 0° est de 7,85 et notablement supérieure à la densité calculée 7,62.

Le chlore commence à les attaquer à la température ordinaire ; vers 300°

(1) Avec une solution aqueuse il se forme des boues noires difficiles à éliminer.

il y a incandescence. L'action de l'eau, nulle à 100°, commence vers 250° et est complète au rouge. Les acides forts attaquent ces corps avec énergie. L'acide acétique étendu n'a pas d'action ; suffisamment concentré et bouillant, il agit lentement sur Mn^6Mo.

Les azotates et les carbonates alcalins ainsi que les bisulfates les attaquent au rouge. Avec le chlorate de potasse la réaction se produit presque avec explosion.

En résumé, il résulte de ces expériences que les alliages de manganèse et de molybdène, contenant moins de 30 pour 100 de molybdène, sont constitués par du manganèse libre associé à l'un des constituants Mn^6Mo ou Mn^4Mo, que l'on peut d'ailleurs isoler par un traitement convenable à l'acide acétique étendu.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les variations de la résistance électrique des aciers en dehors des régions de transformation.* Note de M. **P. Fournel**, présentée par M. H. Moissan.

Les courbes que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie dans une Note précédente montrent que la résistance d'un acier varie d'une façon différente suivant que la température est inférieure ou supérieure à la région des points critiques.

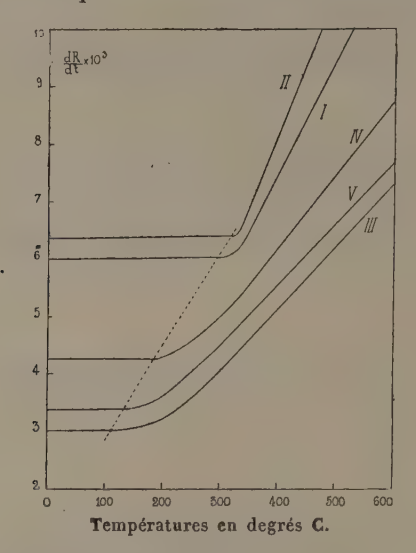
1° *Au-dessous de* 600°. — On constate d'abord que les courbes ne se rangent pas dans le plan des coordonnées suivant la simple teneur en éléments étrangers. Il semble que chacun de ces éléments intervienne avec son importance propre pour modifier le coefficient de température. Si l'on fait pour chaque échantillon la somme des produits des teneurs par les poids atomiques correspondants, on obtient les nombres que je désigne par Σ :

	Σ.
Échantillon II...........	21,14
» I...........	31,42
» IV...........	33,87
» V...........	(Le dosage du Si n'a pas été fait)
» III...........	43,36

C'est précisément dans cet ordre que se placent les courbes. Le nombre des échantillons étudiés est évidemment trop restreint pour qu'on puisse déduire de cette concordance un principe général. Il n'en ressort pas moins une indication intéressante sur les rôles respectifs du carbone, du silicium et du manganèse dans la variation de la résistance avec la température.

Les mêmes expériences nous ont permis de constater le fait suivant :

La résistance électrique d'un acier croît d'abord suivant une loi linéaire puis, à partir d'une température qui dépend de la composition de l'alliage, la courbe se relève et devient parabolique.



Si l'on représente les variations de $\frac{dR}{dt}$ en fonction de t, on obtient pour chaque échantillon un ensemble de deux droites : une parallèle à l'axe des températures et une oblique. Ces deux droites se raccordent à une température d'autant plus basse que la valeur de Σ est plus grande.

Cette particularité indique très probablement l'apparition du fer β. A partir de ce moment, la transformation va se produire avec une vitesse croissante pour se terminer brusquement au point A_2 des courbes de résistance.

2° *Au-dessus de* 900°. — La résistance croît proportionnellement à la température ; elle s'exprime très exactement par la formule $R_t = R_{900}(1 + at)$. Le coefficient de variation, beaucoup plus faible qu'au-dessous de 600°, semble augmenter avec Σ. Les échantillons étudiés donnent en effet pour a les valeurs suivantes :

	a.
N° II	$3,3 \times 10^{-4}$
N° I	$3,3 \times 10^{-4}$
N° IV	$3,8 \times 10^{-4}$
N° V	$4,0 \times 10^{-4}$
N° III	$4,3 \times 10^{-4}$

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage de l'ammoniaque dans les eaux par le réactif de Nessler.* Note de M. **Albert Buisson**, présentée par M. Léon Guignard.

Quelle que soit la technique employée, les différents procédés de dosage de l'ammoniaque dans les eaux par le réactif de Nessler se ramènent toujours soit à un dosage colorimétrique pour les eaux pauvres en ammoniaque, soit à un dosage du mercure dans le précipité obtenu, pour les eaux renfermant une certaine proportion d'ammoniaque.

Quant à la nature du composé qui fournit la coloration ou forme le précipité, on lui attribue la formule $I - Az\begin{matrix}\diagup Hg\\ \diagdown Hg\end{matrix} + H^2O$, c'est-à-dire celle de l'iodure de dimercurammonium hydraté. La séparation de ce composé d'avec le liquide dans lequel il a pris naissance n'a été réalisée jusqu'à présent que par l'addition au liquide de sels étrangers (chaux ou magnésie).

Nous avons pu l'obtenir directement et la composition différente que nous lui avons trouvée nous permet de supposer que l'addition d'un sel étranger n'est pas sans effet sur la nature du composé obtenu.

Nous avons tenu à employer les mêmes concentrations en ammoniaque que l'on a l'habitude de rencontrer dans la pratique. Tous nos essais ont porté sur une solution de chlorhydrate d'ammoniaque pur, renfermant $0^g,006$ d'ammoniaque par litre, soit $0^g,0003$ par 50^{cm^3}, volume sur lequel on opère habituellement le dosage.

En nous plaçant dans ces conditions et en opérant sur 40^l de solution ammoniacale, nous avons observé, après addition du réactif de Nessler, une coloration rouge acajou sans formation d'aucun précipité.

Le liquide abandonné à lui-même devient, au bout de 15 jours environ, opalescent et dichroïque, sans que l'on puisse observer un dépôt notable et à partir de ce moment les bougies de porcelaine retiennent un précipité brun et laissent passer un liquide complètement limpide et incolore.

Il semble donc que le composé brun produit dans la réaction passe successivement par l'état dissous, par l'état colloïdal, par l'état insoluble.

Ce composé, détaché de la bougie, a pris une consistance telle qu'il a pu être recueilli sur un filtre de papier et lavé à l'eau distillée.

Après dessiccation sur l'acide sulfurique, j'ai ainsi obtenu $8^g,97$ de produit. Ce dernier, lavé à l'éther et séché sur l'acide sulfurique, perd 14 pour 100 de son poids et l'éther évaporé abandonne des cristaux d'iodure mercurique.

Cette présence d'iodure mercurique dans notre composé ne saurait nous étonner ; il suffit en effet de mettre 1^{cm^3} à 2^{cm^3} de réactif de Nessler dans 50^{cm^3} d'eau distillée pour que quelques heures après des cristaux d'iodure mercurique se déposent.

Ce fait a d'ailleurs été mentionné [1] et même interprété faussement, comme résultant de la dissociation du précipité sous l'influence de l'eau.

A l'analyse le composé que j'ai obtenu m'a fourni les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $Hg^9 Az^4 I^6$.
	pour 100	pour 100
Hg	68,65	68,75
I	29,05	29,10
Az	2,17	2,139

La formule la plus simple que l'on puisse donner à ce corps est donc $Hg^9 Az^4 I^6$.

Ce composé a déjà été obtenu par M. François [2] de la même façon, mais en opérant sur des solutions plus concentrées, ainsi que par d'autres méthodes très différentes.

Son existence repose donc sur des bases sérieuses.

C'est un corps brun, amorphe, insoluble dans les dissolvants neutres, soluble dans l'iodure de potassium qui, mis en excès, en libère tout l'azote sous forme d'ammoniaque suivant l'équation :

$$Hg^9 Az^4 I^6 + 12 KI + 12 H^2O = 9 Hg I^2 + 4 Az H^3 + 12 KOH.$$

C'est du reste cette réaction que nous avons mise à profit pour doser l'azote dans ce composé.

La réaction inverse nous explique la formation du précipité et nous montre la production d'une certaine quantité d'iodure de potassium.

Je me suis demandé si cet iodure de potassium n'exerçait pas son action dissolvante sur une certaine partie du précipité et si, la réaction devenant limitée, une quantité déterminée de l'ammoniaque n'échappait pas au dosage.

J'ai pu arriver à mettre ce fait en évidence de deux façons différentes et à en mesurer l'importance.

Une partie du filtrat limpide et incolore recueillie avec la bougie est traitée par de l'oxyde d'argent ; tout l'iodure de potassium est ainsi précipité à l'état d'iodure d'argent. Après un contact de 48 heures et filtration, le liquide se colore nettement en jaune par le réactif de Nessler.

Une autre partie, additionnée de soude exempte d'ammoniaque et d'iodure de potassium en excès est distillée : l'ammoniaque est nettement décelable dans les produits distillés par le réactif de Nessler.

Pour évaluer sa proportion j'ai distillé 10^l de notre filtrat absolument limpide et

---

(1) Louis Hosvay de Nagy Ilosva, *Sur le dosage de l'ammoniaque par le colorimètre* (*Acad. des Sc. hongr.*, t. XXIII, n° 1, 1893).

(2) François, *Thèse doct. ès Sc.* Paris, 1901.

incolore, en ayant soin d'ajouter 2g de soude et 100g d'iodure de potassium par litre de liquide. L'ammoniaque dégagée, recueillie dans l'acide chlorhydrique, a été ensuite dosée sous la forme de chlorhydrate d'ammoniaque, suivant la méthode de MM. Villiers et Dumesnil.

Sur 0g,189 de chlorhydrate d'ammoniaque, que contenaient nos 40l d'eau, nous avons ainsi retrouvé, après addition du réactif de Nessler, séparation du précipité et distillation du liquide, 0g,040 de chlorhydrate d'ammoniaque, soit 21 pour 100 d'ammoniaque sur lesquels le réactif de Nessler n'avait pas agi.

Conclusions. — La réaction n'est donc pas totale, il s'établit un état d'équilibre entre les divers éléments en présence.

Le dosage de l'ammoniaque dans les eaux, effectué par le dosage du mercure dans le précipité, est inexact, la totalité de l'ammoniaque n'étant pas précipitée et la composition du précipité n'étant pas celle qu'on lui attribue.

Quant au procédé colorimétrique, on admettra qu'il est empirique, une partie seulement de l'ammoniaque contribuant à donner la coloration qui sert de base au dosage.

Il est vraisemblable de plus qu'en raison même de la réaction limitée, l'intensité de la coloration varie d'une façon différente dans la solution type et dans la solution à titrer, si les causes qui agissent sur les états d'équilibre : chaleur, dilution, etc., s'exercent différemment sur les deux solutions.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la l-idite cristallisée de synthèse.* Note de MM. **Gabriel Bertrand** et **A. Lanzenberg**, présentée par M. L. Maquenne.

Les sucres stéréoisomères du groupe de la mannite que la théorie permet de prévoir sont au nombre de dix ; parmi eux, six seulement ont été obtenus à l'état cristallisé : la dulcite, la mannite et la sorbite naturelles avec leurs antipodes optiques, et enfin, la sorbiérite.

Cette dernière, extraite des baies de sorbiers et étudiée par l'un de nous [1], s'est montrée identique au corps désigné antérieurement par E. Fischer sous le nom de *d*-idite, de sorte qu'elle a été le premier exemple d'un sucre retrouvé dans la nature après avoir été préparé de toutes pièces

---

[1] G. Bertrand, *Sur un nouveau sucre des baies de sorbier* (*Comptes rendus*, t. CXXXIX, 1904, p. 802 et 983).

dans le laboratoire. Toutefois, comme le produit artificiel n'était pas pur et n'avait été obtenu qu'à l'état amorphe, ce n'est pas par une comparaison des constantes physiques qu'on a pu arriver à l'identification, mais par une recherche assez longue, au cours de laquelle l'emploi de la bactérie du sorbose a rendu le plus grand service.

Il était tout indiqué, à la suite de ces résultats, de préparer l'antipode optique de la sorbiérite, c'est-à-dire la *l*-idite, et d'essayer de l'obtenir aussi à l'état cristallisé. Nous y avons réussi, ce qui nous permet de décrire exactement aujourd'hui cet alcool plurivalent et les plus caractéristiques de ses combinaisons.

La *l*-idite a été préparée d'abord par E. Fischer et W. Fay [1] en réduisant la lactone *l*-idonique obtenue elle-même par fixation d'acide cyanhydrique sur le xylose.

Lobry de Bruyn et van Eckenstein [2] ont obtenu aussi de la *l*-idite en hydrogénant le *l*-sorbose. Un peu plus heureux que leurs prédécesseurs, ils ont vu cette substance donner « des cristaux durs, très hygroscopiques ». Mais, sans doute faute de matière, ils n'en ont pas donné l'analyse ni décrit les constantes physiques; en outre, les caractères qu'ils ont assignés à son acétal triformique ne concordent pas du tout avec ceux que nous avons trouvés à partir de la *l*-idite cristallisée.

Nous avons utilisé la méthode de Fischer et Fay en la simplifiant. Lorsque le xylose est transformé en un mélange d'acides *l*-gulonique et *l*-idonique, au lieu de purifier ce dernier en passant par les sels de brucine, nous nous contentons de faire cristalliser la lactone gulonique; l'eau mère est ensuite traitée directement par l'amalgame de sodium.

Dans ces conditions, la *l*-idite est bien accompagnée d'un peu de *l*-sorbite, mais cette dernière s'élimine en partie quand on passe par l'acétal benzoïque; ce qui reste n'empêche pas la *l*-idite de cristalliser.

La cristallisation est facilement obtenue en introduisant dans la solution alcoolique sursaturée une amorce de sorbiérite. Il n'est nullement nécessaire, en effet, de posséder un cristal du corps gauche pour faire cesser la sursaturation; un cristal du corps droit suffit, et réciproquement. L'un de nous avait déjà signalé un fait analogue avec Maquenne à propos des érythrites actives [3]; nous en avons retrouvé encore d'autres dans les arabites, les sorbites et même les lactones mannoniques.

---

(1) E. Fischer et W. Fay, *Ber. der deut. chem. Ges.*, t. XXVIII, p. 1975.

(2) Lobry de Bruyn et van Eckenstein, *Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas*, t. XIX, 1900.

(3) Maquenne et G. Bertrand, *Sur les érythrites actives* (*Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 1419).

En partant de 300^g de xylose, nous avons obtenu 28^g de *l*-idite pure recristallisée.

Composition élémentaire.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{14}O^6$.
Carbone..........	39,30 pour 100	39,56 pour 100
Hydrogène	7,90 »	7,69 »

Cette substance, de saveur nettement sucrée, ressemble exactement à son antipode optique. Elle n'en diffère que par le sens de son pouvoir rotatoire. Il en est de même de ses principales combinaisons.

Voici, résumés sous forme de Tableau, les principaux caractères de la *l*-idite et de son éther hexacétique :

	l-idite.	*d*-idite (ou sorbiérite).
Alcool.		
Forme cristalline	prismes clinorhombiques	prismes clinorhombiques
Point de fusion..............	$+73°,5$	$+73°,5$
$[\alpha_D]^{20}$ en solution à 10 pour 100 dans l'eau	$+3°,5$	$-3°,5$
Éther hexa-acétique.		
Forme cristalline	lamelles hexagonales	lamelles hexagonales
Point de fusion..............	$+121°,5$	$+121°,5$
$[\alpha_D]^{20}$ en solution à 5 pour 100 dans $CHCl^3$	$+25°,33$	$-25°,65$

Nous avons préparé aussi l'acétal triformique, en chauffant en tube scellé, à $+100°$, un mélange de 2^g d'idite, $2^{cm^3},5$ de solution d'aldéhyde formique à 40 pour 100 et 5^{cm^3} d'acide chlorhydrique fumant. La cristallisation commence déjà après 10 minutes; après 1 heure, on laisse refroidir, le tout se prend en masse. On essore et on lave à l'alcool. L'eau mère évaporée fournit une nouvelle quantité de matière; rendement total $1^g,95$.

Cet acétal, dont la composition est la suivante:

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^{14}O^6$.
Carbone.............	49,38 pour 100	49,54 pour 100
Hydrogène	6,58 »	6,42 »

est en fines aiguilles, brillantes, très légères, pratiquement insolubles dans l'alcool; il est complètement insoluble dans le chloroforme, contrairement

à l'indication de L. de Bruyn et van Eckenstein. Dans l'acide acétique cristallisable, lequel en dissout près de 2 millièmes à la température ordinaire, son pouvoir rotatoire est voisin de — 30°. Lobry de Bruyn et van Eckenstein avaient trouvé + 8°, en solution chloroformique. Il est probable que ces deux savants avaient eu affaire à une impureté.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur le sulfure, le séléniure et le tellurure d'argent.* Note de M. H. **Pélabon**, présentée par M. H. Moissan.

La courbe de fusibilité des mélanges obtenus en fondant l'argent avec le sélénium ou le tellure peut être construite complètement. Il n'en est pas de même dans le cas du soufre et de l'argent; les mixtes plus riches en soufre que le protosulfure perdent facilement l'excès de soufre avant de fondre.

Si dans tous les cas on porte en ordonnées les valeurs de la température de solidification commençante, en abscisses les valeurs du rapport R (exprimé en centièmes) du poids de l'argent au poids total du mélange on a les courbes représentées par la figure.

Argent et soufre. — La ligne de fusibilité est limitée d'une part au point de fusion de l'argent 956°, d'autre part au point de fusion du sulfure d'argent Ag^2S, soit 825°. Cette ligne présente une ordonnée minima 800° environ pour une valeur du rapport R voisine de celle qui correspond à Ag^2S. La température correspondante est celle de la solidification d'un mélange eutectique.

Argent et sélénium. — Les mélanges riches en sélénium ont une température de solidification commençante qui demeure constante quand la valeur du rapport R est comprise entre 5 et 60. Entre ces limites on remarque que la substance solidifiée est formée de deux parties séparément homogènes : celle qui occupe dans le tube la partie supérieure est du sélénium pur, la partie inférieure est un mélange homogène de 1^{at} d'argent et 1^{at} de sélénium.

Ce mélange, qui est stable en présence d'un excès de sélénium liquide, perd du sélénium sous l'action de la chaleur. Il suffit de disposer à l'extrémité d'un tube scellé où l'on a fait le vide un poids déterminé du mélange $Ag + Se$ solidifié, de chauffer fortement cette extrémité pour obtenir un dépôt de sélénium dans les parties froides du tube et un résidu non décomposable répondant à la formule Ag^2Se.

A partir de la valeur $R = 57,75$, l'ordonnée de la courbe commence par croître

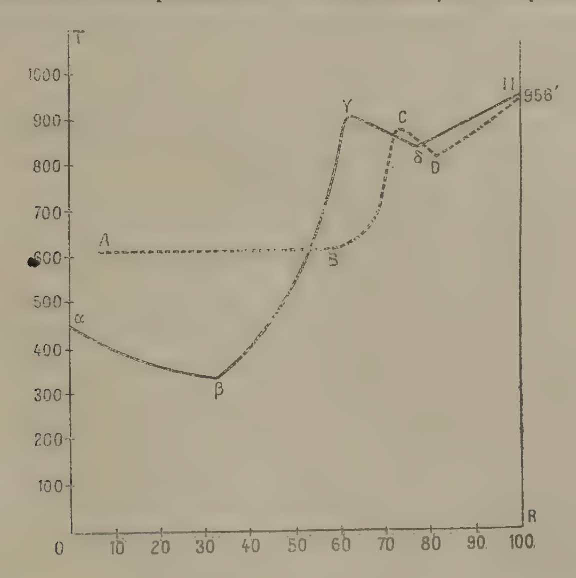
lentement, puis elle augmente rapidement, comme cela est indiqué par le Tableau suivant :

Valeurs de R.	Températures de solidification.
57,75	620°
63,00	632
66,00	650
68,00	670
70,00	700
73,00	880

Le maximum de l'ordonnée correspond au séléniure Ag^2Se qui fond vers 880°.

Les mélanges plus riches en argent ont une température de solidification qui diminue quand la proportion d'argent croît ; le minimum s'observe pour $R = 80,5$; ce nombre donne la constitution de l'eutectique qui fond vers 830°. A partir de cette valeur, la température de la solidification commençante continue à croître régulièrement pour atteindre 956°, point de fusion de l'argent. L'ensemble des résultats précédents permet de construire la ligne de fusibilité ABCDH.

Argent et tellure. — Les résultats des déterminations expérimentales permettent de tracer complètement la courbe $\alpha\beta\gamma\delta$H. A partir du point α,



dont l'ordonnée représente la température de fusion du tellure : 452°, la température de la solidification baisse régulièrement jusqu'à 345° ; on a alors un premier eutectique. Puis cette température croît rapidement,

comme l'indique l'arc de courbe βγ dont l'ordonnée maxima 955° représente le point de fusion du tellurure d'argent Ag^2Te. La ligne de fusibilité se termine par deux parties presque rectilignes qui se coupent au point δ. Ce point correspond à un second eutectique qui fond vers 825°.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Lavage des précipités colloïdaux.* Note de M. J. **Duclaux**, présentée par M. E. Roux.

Un obstacle à l'application de nombreuses méthodes d'analyse consiste dans la difficulté qu'il y a à effectuer, d'une façon complète, le lavage de certains précipités, particulièrement des précipités gélatineux. Cette difficulté a même conduit certains auteurs, tels que M. Ostwald [1], à penser qu'il fallait éviter l'emploi de ces précipités dans les analyses pondérales. Ceci n'est toutefois pas exact, car ils sont les seuls à être absolument insolubles et, si la variabilité de composition d'un précipité plus ou moins lavé nuit à la rigueur d'une méthode, il en est de même d'une solubilité appréciable, à laquelle il est même souvent plus difficile de remédier.

Cette difficulté, ou, comme on le dit souvent, cette *impossibilité* de laver complètement un précipité colloïdal, peut tenir à deux causes : soit à ce que l'impureté forme avec la partie principale du précipité une combinaison que l'eau ne dissocie pas, soit simplement à ce que cette dissociation est extrêmement lente. Au point de vue expérimental, ces deux hypothèses sont nettement distinctes : si la première est exacte, on doit arriver en poussant très loin les lavages à un *composé limite* contenant une proportion fixe d'impureté : sinon celle-ci doit complètement disparaître.

Un cas analogue nous est présenté par les solutions colloïdales : on sait qu'elles ne sont jamais pures, c'est-à-dire qu'elles contiennent toujours quelque élément accessoire à côté de leurs constituants principaux. Pour prendre l'exemple le mieux connu, l'hydrate ferrique de Graham qui devrait être simplement $Fe^2(OH)^6$, est en réalité $Fe^2(OH)^6$, $n Fe^2Cl^6$, le nombre n étant variable, généralement de l'ordre de $\frac{1}{10}$, et diminuant à mesure qu'on prolonge le lavage, c'est-à-dire, dans ce cas, la dialyse. La question ici se pose de la façon suivante : est-il possible d'enlever tout le chlore, n peut-il être nul?

A ceci il a été généralement répondu par la négative : récemment encore

---

(1) *Principes de Chimie analytique.*

M. Nicolardot [1] et M. Wyrouboff [2] ont affirmé l'existence d'un composé limite, obtenu par une dialyse prolongée pendant plusieurs mois et représenté par la formule brute $Fe^2(OH)^6, \frac{1}{150} Fe^2Cl^6$. A ce composé un lavage plus prolongé n'enlèverait plus de chlore.

Mes expériences ne confirment pas cette manière de voir. En réalité, nous avons ici un équilibre entre le chlore contenu dans la micelle du colloïde et celui du liquide intermicellaire.

Après avoir effectué la séparation de ces deux parties du colloïde par une filtration sur collodion [3], on peut les analyser séparément et chercher la loi de leurs variations. On étudiera, par exemple, la relation entre les deux variables principales, le nombre n de la formule $Fe^2(OH)^6, nFe^2Cl^6$ et la concentration c (en molécules par litre) du chlore dans le liquide intermicellaire. Voici les résultats obtenus au cours d'une dialyse, sur membrane de collodion, prolongée pendant trois semaines :

n.	c.	$\frac{\sqrt[3]{c}}{n}$.
0,036	0,006	5,1
0,021	0,0005	3,8
0,0106	0,000066	3,8
0,0062	0,000032	5,1
0,0022	0,000008	9

(Les nombres de la dernière ligne sont seulement approchés, en raison de la petitesse des quantités à mesurer.)

Le dernier terme, soit $Fe^2(OH)^6, \frac{1}{450} Fe^2Cl^6$, contient environ trois fois moins de chlore que le composé *limite* de MM. Nicolardot et Wyrouboff. Cette limite n'existe donc certainement pas à cet endroit et d'ailleurs rien n'autorise à penser qu'elle se trouve plus loin. La marche des nombres montre seulement que la teneur en chlore du liquide intermicellaire (ou du liquide extérieur du dialyseur, si on l'a laissé assez longtemps pour que l'équilibre soit établi) diminue avec une extrême rapidité et que, de plus, ce liquide, assimilable à l'eau de lavage d'un précipité, n'enlève qu'une fraction sans cesse décroissante du chlore total.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXL, p. 310.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. VII, 1905, p. 449.

(3) MALFITANO, *Comptes rendus*, t. CXLI, p. 660.

Supposons en effet que nous opérions sur une molécule

$$Fe^2O^3, 0{,}036\,Fe^2Cl^6;$$

l'élimination du chlore sera d'abord rapide, car il résulte des nombres de la première ligne que le premier litre d'eau de lavage en entraînera $\frac{0{,}006}{0{,}036} = 17$ pour 100 ; ce nombre tombera plus tard (3e ligne) à 0,6 pour 100, puis enfin, pour le dernier composé, $Fe^2O^3, \frac{1}{450}Fe^2Cl^6$, à 0,3 pour 100. A ce moment, l'élimination se fera avec une lenteur telle qu'on sera tenté de croire qu'elle ne se poursuit pas plus loin. Ainsi s'explique qu'on ait pu croire à l'existence de ces composés limites, existence peu en accord avec la propriété fondamentale des colloïdes, la variation continue de leur composition et de leurs propriétés.

J'ai trouvé que l'élimination du potassium que contient toujours le bleu de Prusse dissous se faisait comme celle du chlore dans l'hydrate ferrique de Graham : M. E. Jordis (1) a montré que la silice gélatineuse présentait des propriétés tout à fait semblables. Il y a lieu de penser que le fait est général et que, si par suite la purification complète d'un précipité gélatineux est théoriquement possible, on ne pourra jamais compter sur une proportionnalité entre la quantité d'impureté qu'il contient encore et celle que lui enlève chaque lavage, ni suivre par là la marche de l'opération.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la vraie nature des glucoprotéines α de M. Lepierre.* Note de MM. **J. Galimard, L. Lacomme** et **A. Morel**, présentée par M. Armand Gautier.

M. Lepierre (2), voulant réaliser la culture des microbes en milieux chimiquement définis, est parti de cette idée logique que c'est dans les produits d'hydrolyse des albumines qu'il faut chercher les corps azotés destinés à leur fournir l'azote nécessaire.

En attaquant, par l'eau de baryte à $+100°$, la gélatine, le muscle, l'ovalbumine, il a préparé des substances qu'il nomme *glucoprotéines α*, aux-

(1) *Zeitschrift f. Elektrochemie*, 1905, p. 835.

(2) Lepierre, *Comptes rendus*, 1903, et *Journ. Physiol. et Path. gén.*, 1903, p. 323.

quelles il attribue la formule $C^n H^{2n} Az^2 O^4$ (n variant de 6 à 11), substances qu'il considère comme identiques aux glucoprotéines α de Schutzenberger.

Suivant M. Lepierre, ces substances, purifiées par cristallisations successives et ajoutées, à des doses de 1,5 à 3 pour 100, à un mélange dont voici la composition :

Chlorure de sodium..............	0,50
Sulfate de magnésie..............	0,05
Glycérophosphate de chaux	0,2 à 0,3
Bicarbonate de potasse	0,1 à 0,2
Glycérine........................	1,5
Eau..............................	100

permettent aux microbes de se reproduire.

Nous avons essayé de vérifier les résultats de M. Lepierre. Nous nous sommes rendu compte que les produits, préparés suivant sa technique et n'ayant subi qu'une ou deux cristallisations, permettent bien la culture des microbes (1); nous y avons, en particulier, cultivé la diphtérie qui a gardé sa virulence. Mais, en étudiant de plus près la nature de ces glucoprotéines, nous avons vu que, lorsque, par un grand nombre de cristallisations, elles sont purifiées de toute trace de tyrosine et de corps non cristallisables, beaucoup d'espèces n'y poussent plus.

Ceci nous a donné des doutes sur l'exactitude de leur constitution et une analyse chimique approfondie nous a montré que les glucoprotéines α de Lepierre ne répondent pas à la formule que ce bactériologiste leur a assignée; ce sont des mélanges d'acides monoamidés souillés par de petites quantités de polypeptides et d'acides diamidés incristallisables.

En effet :

1° Les glucoprotéines de Lepierre ne correspondent pas exactement aux glucoprotéines de Schutzenberger (2), puisque Lepierre ne prend aucun soin de séparer ses cristaux des acides en $C^n H^{2n+1} Az O^2$ que Schutzenberger avait au préalable enlevés.

2° Du reste, les glucoprotéines de Schutzenberger sont, comme l'ont montré MM. L. Hugounenq et A. Morel (3) (par le fractionnement des éthers), des mélanges d'acides amidés que les simples cristallisations fractionnées ne peuvent dissocier.

3° La détermination du poids moléculaire des prétendues glucoprotéines par la cryoscopie au sein de l'acide acétique n'a pas de valeur, puisque les lois de Raoult

(1) *Soc. méd. Hôpit.*, Lyon, 1905.

(2) Schutzenberger, *Annales de Chimie et de Physique*, 1879, p. 334.

(3) Hugounenq et Morel, *Comptes rendus*, 18 juin 1906.

sont inapplicables à des mélanges aussi complexes de corps ayant des fonctions acide et base dans une même molécule.

4° L'argument en faveur de l'existence des glucoprotéines, tiré de l'établissement de leur formule par l'analyse, ne prévaut pas contre la séparation de chacun des produits en plusieurs substances. [Nous avons effectué cette séparation par traitement à l'acide phosphotungstique et par la distillation fractionnée des éthers des acides monoamidés, méthode d'Emil Fischer (¹).]

Nous avons ainsi dissocié les glucoprotéines de l'ovalbumine, savoir :

A^1. $C^8H^{16}Az^2O^4$ en traces de polypeptides et de diamines, en 18 pour 100 d'alanine et 42 pour 100 de leucine.

A^2. $C^8H^{16}Az^2O^4 + C^9H^{18}Az^2O^4$ en traces de tyrosine et de corps précipitables par l'acide phosphotungstique, en 12 pour 100 d'alanine et 61 pour 100 de leucine.

B. $C^9H^{18}Az^2O^4$ en traces de tyrosine et produits précipitables par l'acide phosphotungstique, en 13 pour 100 d'alanine, 30 pour 100 de leucine et 11 pour 100 de phénylalanine.

C^1. $C^{10}H^{20}Az^2O^4$ en traces de tyrosine et de corps précipitables par l'acide phosphotungstique, en 16 pour 100 d'alanine, 35 pour 100 de leucine.

C^2. $C^{11}H^{22}Az^2O^4$ en traces de tyrosine et de corps précipitables par l'acide phosphotungstique, en 8 pour 100 d'alanine, 29 pour 100 de leucine et 15 pour 100 de phénylalanine.

Les dileucéines D : 1° En polypeptides dédoublables, par l'hydrolyse acide prolongée, en lysine, alanine, proline, acide aspartique, acide glutamique;

2° En diamines, lysine et ornithine ;

3° En acides monoamidés, alanine, leucine, proline, phénylalanine, acide aspartique, acide glutamique et traces de tyrosine.

Conclusions. — La constitution attribuée par M. Lepierre aux produits azotés qu'il emploie pour la culture des microbes est inexacte. Ses prétendues glucoprotéines α sont des mélanges d'acides monoamidés incomplètement débarrassés d'impuretés non cristallisables, et celles-ci jouent peut-être un rôle prépondérant dans l'alimentation des microbes.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur l'amylase et la maltase du suc pancréatique.* Note de MM. **Bierry** et **Giaja**, présentée par M. Dastre.

Le suc pancréatique recueilli chez le chien, par fistule temporaire, après injection de sécrétine, est nettement alcalin; cette alcalinité est due, en partie, au carbonate de soude. Ce suc est incapable d'hydrolyser le maltose.

(¹) E. Fischer, *Zeit. für phys. Chemie*, t. XXXIII.

A très petite dose il agit instantanément sur l'amidon soluble, préalablement porté à 40°, pour donner du maltose. Ce même suc additionné d'acide acétique ou d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction légèrement acide transforme très rapidement l'amidon et le maltose en glucose [1].

Nous avons étudié séparément et comparativement sur l'amidon et le maltose les actions en milieu alcalin, neutre et acide, du suc pancréatique normal et du suc dialysé.

Nous nous sommes servis de maltose pur et de fécule de pomme de terre. Pour préparer l'empois nous prenions 2 parties de fécule pour 100 parties d'eau et nous portions 30 minutes à l'autoclave à 120°. Les flacons d'empois, additionnés de suc pancréatique, étaient mis ensuite à l'étuve à 40°. Les liquides de digestion étaient traités par le nitrate mercurique avant de procéder au dosage par le polarimètre et la liqueur de Fehling et à l'examen des osazones. Si l'on emploie des concentrations convenables de maltose, on peut ainsi déceler sûrement une hydrolyse de 5 pour 100 du maltose primitif.

Suc normal. — L'action du suc pancréatique de sécrétine sur l'amidon est très intense : 4^{cm^3} et même 2^{cm^3} transforment rapidement 100^{cm^3} d'empois à 2 pour 100, en maltose. L'action est presque terminée en 60 minutes et ne va pas beaucoup plus loin en 10 et même 20 heures.

Si l'on acidifie une petite quantité de ce suc et qu'on le fasse agir sur l'amidon, on ne décèle pas de glucose avant $1^h 30^m$. Nous avons donc pu comparer l'action de faibles doses de suc alcalin, neutre et acide (nous avons employé comme réactif coloré le méthylorange et l'héliantbine) pendant 30 et même 45 minutes, sur l'empois d'amidon et doser le maltose formé. De faibles doses d'acide ont une action considérable sur la vitesse d'hydrolyse; le maximum de rendement est obtenu au voisinage de la neutralité, pour une très légère alcalinité. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par M. Maquenne pour l'amylase végétale.

Nous avons fait agir d'autre part la même quantité de suc acidifié, pendant le même temps, sur des poids équivalents de maltose et d'amidon. Le poids de glucose décelé dans la digestion de l'amidon est déjà considérable, alors que l'hydrolyse du maltose n'est pas commencée. La digestion partie de plus loin va plus vite.

L'action du suc sur l'amidon va diminuant à mesure qu'on augmente les doses d'acide qui deviennent rapidement destructives. Nous avons employé divers acides à $\frac{N}{10}$. Jusqu'à la neutralisation, l'acide employé n'a pas d'importance; mais, dès qu'il y a une trace d'acide libre, la nature de l'acide entre en jeu plus que l'acidité elle-même :

---

(1) BIERRY et TERROINE, *C. R. de la Société de Biologie,* mai et juillet 1905.

l'acide acétique est cinq fois moins toxique que HCl, et HCl est moins toxique que AzO^3H et SO^4H^2.

Le suc pancréatique de sécrétine perd toute action sur l'amidon par un chauffage d'un quart d'heure vers 60°.

Suc dialysé. — Avec M. Victor Henri (¹) nous avons montré que le suc pancréatique dialysé sur sac de collodion en présence d'eau distillée perd presque tout pouvoir saccharifiant vis-à-vis de l'amidon et qu'il suffit d'ajouter un électrolyte pour voir apparaître de nouveau l'action diastasique.

Nous avons poussé plus loin la dialyse jusqu'à précipitation complète des globulines et jusqu'à ce que la conductivité du suc fût devenue voisine de celle de l'eau distillée. Nous avons obtenu ainsi un suc complètement inactif sur l'amidon. Nous avons pu laisser 12 jours à l'étuve à 40°, le mélange suc + empois, sans pouvoir déceler de sucre il a suffi d'ajouter ensuite un peu de NaCl, pour obtenir en 2 heures une réduction intense de la liqueur de Fehling.

Divers électrolytes ont été essayés à dose équimoléculaire; il semble que la base du sel soit indifférente et que l'acide seul intervienne. Les sulfates, acétates, phosphates de divers métaux n'influencent pas l'action du suc dialysé sur l'amidon, mais la digestion commence dès qu'on ajoute un chlorure, ou un azotate du même métal.

Le suc dialysé perd aussi tout pouvoir sur le maltose; l'addition d'un électrolyte rend à la maltase ses propriétés.

L'un de nous (¹) a montré que par la dialyse il était possible de séparer la maltase et l'amylase du suc pancréatique. La maltase disparaît la première. Cette amylase en milieu alcalin, neutre ou acide se comporte comme l'amylase du suc normal.

Ce suc dialysé devient extrêmement sensible à l'action des acides; ceux-ci sont moins toxiques en présence de sels.

Conclusions. — 1. Il est possible de mettre en évidence par divers moyens l'amylase et la maltase du suc pancréatique et, par suite, de montrer leur spécificité et d'étudier leur action.

2. L'amylase agit mieux en milieu très légèrement alcalin.

3. Le suc pancréatique dialysé sur sac de collodion en présence d'eau distillée perd tout pouvoir sur l'amidon et le maltose. Il suffit d'ajouter un électrolyte convenable pour rendre au suc dialysé ses propriétés.

(¹) *Comptes rendus de la Société de Biologie*, 1906.

PHYSIOLOGIE. — *Le mouvement de bascule des valves de certains Acéphales pendant leur ouverture et leur fermeture et ses conséquences morphogéniques.* Note de **F. Marceau**, présentée par M. Edmond Perrier.

I. Ce mouvement de bascule, signalé par Anthony (¹) chez certains Acéphales, consiste en ce que, « l'une des valves étant supposée immobile, l'autre valve, au lieu de s'abaisser dans le même plan que celui dans lequel elle s'était élevée sous l'influence du ligament, s'incline soit en avant, soit en arrière, au moment de la fermeture, sous l'influence de la contraction d'un ou des deux adducteurs, basculant en quelque sorte autour d'un axe dorso-ventral. »

Les méthodes employées par Anthony pour étudier ce mouvement ne m'ont pas paru suffisamment précises, et, d'autre part, elles ne renseignent pas sur la phase du mouvement des valves à laquelle il se produit, c'est pourquoi j'en ai repris l'étude.

1re *Méthode.* — Le principe de cette méthode consiste essentiellement à fixer le Mollusque par l'une de ses valves, à l'aide de poix de Bourgogne, sur un bloc métallique, tandis que sur l'autre valve on fixe, parallèlement à la charnière, deux petites potences rectangulaires identiques, portant elles-mêmes une tige de paille terminée par deux stylets. Le Mollusque ainsi préparé est plongé dans une cuvette pleine d'eau douce ou d'eau de mer, suivant les cas, et placée entre deux glissières verticales parallèles, solidaires, garnies de papier enfumé et animées d'un mouvement lent et uniforme, de telle sorte que la tige de paille porte-stylets soit bien exactement perpendiculaire à la direction de ces glissières. Il est clair que, dans ces conditions, les mouvements des deux bords des valves sont inscrits, amplifiés, sur les glissières et qu'il est facile d'en mesurer l'amplitude et la durée.

2e *Méthode.* — Elle a été employée pour déterminer avec plus de précision si les mouvements des bords antérieur et postérieur des valves sont rigoureusement synchrones. Le Mollusque étant préparé comme dans la méthode précédente, j'ai fixé, en des points de la valve libre situés à égale distance de la charnière, deux fils attachés à la courte branche de deux leviers amplificateurs couplés, mobiles autour d'un axe horizontal. Les pointes de ces leviers se déplacent sur la surface d'un cylindre enregistreur vertical à moyenne vitesse.

II. Les expériences faites par les deux méthodes que je viens d'indiquer m'ont montré que le mouvement de bascule des valves des Acéphales peut tenir à deux causes pouvant agir isolément ou simultanément suivant les

---

(¹) *Influence de la fixation pleurothétique sur la Morphologie des Mollusques acéphales dimyaires* (*Thèse Fac. Sc. de Paris* et *Ann. d. Sc. nat.*, 1905, p. 185).

cas : 1° à l'amplitude différente des mouvements des deux bords de ces valves, alors que ceux-ci s'effectuent pendant le même temps; 2° à la non-simultanéité des mouvements de ces deux bords, leur amplitude pouvant être à peu près la même.

1° Chez les Dimyaires siphonés dont les siphons sont assez développés, il existe, lors de l'ouverture et de la fermeture des valves, un mouvement de bascule consistant en ce que le bord postérieur de ces valves, correspondant aux siphons, s'ouvre plus rapidement et se ferme plus lentement que le bord antérieur et effectue un déplacement plus considérable. Le phénomène est particulièrement accentué chez les *Lutraria elliptica, Mactra glauca, Psammobia vespertina, Venus verrucosa*. Il est moins marqué chez le *Tapes decussatus*. Il faut noter que les mouvements de bascule sont surtout accentués au début de l'ouverture ou vers la fin de la fermeture des valves, c'est-à-dire lorsque celles-ci sont peu écartées, tandis qu'ils sont bien moins marqués quand les valves baillent largement.

2° Chez les Dimyaires siphonés dont les siphons sont très minces (*Dosinia exoleta*) et chez les Dymiaires asiphonés (*Anodonta Cygnea, Unio margaritana*), les mouvements de bascule sont inappréciables quand les valves effectuent des mouvements étendus; mais, les valves étant fermées, par suite du relâchement non simultané des deux muscles adducteurs, un bord peut s'ouvrir alors que l'autre reste fermé, ou bien ils s'ouvrent inégalement. Le plus souvent, c'est le bord postérieur, correspondant aux siphons, qui s'ouvre alors que le bord antérieur reste fermé, mais l'inverse se produit également, surtout chez les Asiphonés.

3° Chez les Monomyaires (*Ostrea edulis, Pectens*) et chez les Dimyaires anisomyaires qui, au point de vue fonctionnel, se comportent comme des Monomyaires (*Mytilus edulis*) je n'ai pu, contrairement à Anthony, constater aucune trace de mouvement de bascules des valves.

III. Ces mouvements de bascule dont la production était liée, chez les ancêtres des Mollusques actuels, à la nécessité de vivre dans des conditions particulières ont entraîné peu à peu chez eux des dispositions spéciales qui se sont transmises ensuite par hérédité.

Chez les Acéphales dont les valves effectuent des mouvements de bascule accentués pendant leur ouverture et leur fermeture, le ligament externe, fibreux, et surtout le ligament interne, élastique, ont une longueur très réduite et cette réduction est en rapport direct avec l'amplitude de ces mouvements (*Lutraria elliptica, Mactra glauca, Venus verrucosa, Mya arenaria*). On peut même, à la seule inspection de la charnière d'un

Acéphale, prévoir si ses valves peuvent exécuter ou non des mouvements de bascule. Chez les *Solen*, par exemple, dont le ligament élastique et surtout le ligament fibreux sont très allongés, il n'existe aucun mouvement de bascule des valves. Chez les *Mytilus edulis* et surtout chez les *Pecten*, la longueur du ligament fibreux et sa largeur très réduite maintenant les bords dorsaux des valves étroitement en contact s'opposent également à l'existence de mouvements de bascule. Chez l'Huître, où la longueur des ligaments fibreux et élastique est faible, c'est la solidité du premier et la rigidité du second qui empêchent les mouvements de bascule de se produire. Des expériences simples faites sur des valves débarrassées complètement des parties molles du Mollusque et consistant à déterminer leur occlusion ou à permettre leur ouverture par des pressions exercées en différents points de leur surface, m'ont permis d'ailleurs de m'assurer de l'existence possible ou non de mouvements de bascule.

L'existence de mouvements de bascule étendus a entraîné encore chez les *Dimyaires* une disposition spéciale des muscles adducteurs que je crois être le premier à signaler et qui est la suivante : *Le muscle adducteur postérieur est un peu plus long que le muscle adducteur antérieur et son axe est un peu plus rapproché de la charnière que celui de ce dernier.* Cette double disposition fait que le bord postérieur a des mouvements plus étendus que le bord antérieur, les coefficients de raccourcissement des deux muscles étant identiques. Elle est très nette chez les *Lutraria elliptica*, *Psammobia vespertina*, *Mactra glauca*, *Tapes decussatus*, *Venus verrucosa*. Chez les *Anodonta Cygnea*, *Unio margaritana*, *Dosinia exoleta*, elle est bien moins accentuée.

MÉDECINE. — *Produit curatif dérivé de la tuberculinine, poison tuberculeux cristallisé.* Note de M. G. **Baudran**, présentée par M. d'Arsonval.

Dans une précédente Communication (*Comptes rendus*, 12 mars 1906) j'ai montré que le bacille tuberculeux renfermait un corps toxique de nature alcaloïdique. J'ai pu isoler cet alcaloïde à l'état cristallin et en faire dériver un produit possédant des propriétés curatives.

I. *Poison tuberculeux*. — Je l'ai dénommé *tuberculinine*, par rapprochement avec l'ergot de seigle (ergotine, ergotinine).

Préparation. — 500^g ou 1^{kg} de bacilles, séparés des matières étrangères, sont lavés à l'eau distillée froide. Ils sont ensuite pulvérisés à l'aide de sable fin, calciné, et introduits dans un appareil à déplacement. Le mode

opératoire et la proportion des véhicules employés sont les mêmes que pour l'ergotinine. On obtient, suivant les races, 0,06 à 0,10 pour 100 de produit cristallisé. Il est assez souvent mélangé de produit amorphe, sans perdre de son activité. Il se présente sous forme de fines aiguilles microscopiques ou sous celle de choux-fleurs, selon le dissolvant : alcool, éther, chloroforme. Ce corps est sans action sur le tournesol, se comportant comme une base faible.

Les sels des acides minéraux sont peu solubles dans l'eau. Certains acides organiques, citrique, lactique, donnent des solutions stables. Une parcelle délayée dans un peu d'éther, additionnée d'acide sulfurique nitreux, donne une coloration rouge devenant violette par la suite.

Expérimentation physiologique. — Injectée à des cobayes sains, de poids moyen, à la dose de $0^g,0008$, elle les fait mourir dans des temps variant de 8 jours à 15 jours.

L'autopsie ne révèle aucune altération des organes essentiels, mais seulement une hyperémie du rein et des capsules surrénales. Quand elle est injectée à la même dose à des animaux tuberculeux, infectés avec des cultures pures ou des crachats, ceux-ci meurent en 12 ou 18 heures.

II. *Produit antitoxique et curatif.* — En traitant par le permanganate de calcium les alcaloïdes végétaux (*Comptes rendus*, t. CXXXIX, 1904, p. 1000), j'ai obtenu des corps qui, non seulement, ne sont plus toxiques, mais qui détruisent les effets de ces mêmes alcaloïdes. En opérant de la même façon avec diverses toxines (tétanique, diphtéritique) (*Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 884) et en dissolvant le produit dans du sérum physiologique, les liquides résultant neutralisent les toxines à volume égal. Il était tout naturel de rapprocher la tuberculinine des expériences précédentes.

$0^g,08$ sont dissous dans $0^g,20$ d'acide lactique, puis la solution neutralisée est étendue à 100^{cm^3}. L'opération se fait à 37°. Pour s'assurer que toute la tuberculinine est transformée on prélève un échantillon que l'on additionne d'acide nitrique au $\frac{1}{10}$. On ajoute au tout une goutte du réactif suivant : iode, 127^g; iodure de potassium, 166^g; eau, 118^g. L'opération doit être conduite jusqu'à cessation de précipité insoluble à froid, mais disparaissant à chaud. Ce terme atteint, on mesure le volume du liquide obtenu et on l'additionne de 5 pour 100 de glycérine. Celle-ci a pour but de maintenir le sel de manganèse à l'état de protoxyde comme le ferait un adjuvant tel que l'albumine du sérum. Je me suis, en effet, assuré que les sérums anti n'agissaient qu'autant qu'ils renfermaient une proportion déterminée d'un sel manganeux. Tout le liquide est ramené au volume de 100^{cm^3}.

Expérimentation physiologique. — *a.* Le produit est antitoxique. En effet, injecté préventivement (12 heures avant) à des cobayes sains à la dose de 1^{cm^3}, ceux-ci peuvent recevoir le lendemain la dose mortelle de tuberculinine, sans mourir, après 5 mois d'expérimentation. *b.* Il est curatif.

1° *Cobayes.* — J'ai pris deux lots de six animaux que j'ai traités de la façon suivante : six avec des bacilles humains (Ravenel), six avec des cultures bovines (tuberculose du lait). Dans chaque groupe, trois sont laissés pour témoins et meurent en 5 ou 7 semaines avec des lésions types. Les autres sont traités dès l'apparition des ganglions et avant qu'ils ne commencent à maigrir. Ils reçoivent chaque semaine 1^{cm^3} de la solution de tuberculinine modifiée. Au bout de 3 semaines environ, les ganglions commencent à se résorber, les abcès se cicatrisent. Huit mois après, ils sont sacrifiés et l'autopsie ne révèle que des lésions insignifiantes. Le foie est couvert de tractus fibreux. Chaque injection est fort bien absorbée. Elle donne plutôt un abaissement de température, jamais d'hyperthermie. Il doit toujours en être ainsi quand l'alcaloïde est complètement transformé.

2° *Bovidés.* — Plusieurs étables ont été mises à notre disposition. Avec le concours de M. Andrieu, vétérinaire sanitaire de l'Oise, nous soignons vingt bêtes. L'aspect extérieur de santé est excellent. Chacune d'elles reçoit, par semaine, 5^{cm^3} de la solution ci-dessus. L'absorption se fait très bien et, dans quelque temps, nous verrons ce que l'autopsie nous révélera.

3° *Humains.* — J'ai observé sur moi-même que les injections sous-cutanées étaient indolores, facilement résorbables, ne donnant jamais de fièvre. De plus, l'injection, pendant plusieurs semaines, ne m'a jamais occasionné aucun trouble.

GÉOLOGIE. — *Esquisse tectonique du sol de la France.* Note de M. **E. Jourdy**, présentée par M. Barrois.

La nouvelle édition de la Carte géologique au $\frac{1}{1\,000\,000}$ mentionne un certain nombre de lignes tectoniques de plissements et de fractures, premier essai d'un réseau qu'il devient possible aujourd'hui de compléter, sauf à recourir, comme je l'ai fait, à des études encore inédites mais offrant toute garantie. J'ai pu ainsi dresser une première carte tectonique sur la base, indiquée par M. Suess, de la distinction entre les actions tangentielles de compression et les actions radiales de fractures profondes. Le réseau tectonique apparaît en son entier et permet de rectifier les données incomplètes que M. Marcel Bertrand avait employées dans un premier aperçu [1].

Les *lignes directrices* des plissements tangentiels sont les lignes sculpturales jalonnées par les bassins houillers du continent hercynien dont

---

[1] Marcel Bertrand, *Le Réseau orthogonal des lignes de plissement de la France* (*Comptes rendus*, 1894).

l'Ardenne, les Vosges, la Bretagne, le Massif central représentent les débris. Ce continent primaire était taillé en pointe vers le Sud, comme les continents et les grandes presqu'îles actuels (l'Amérique, l'Afrique, l'Australie prolongement de l'Asie, l'Inde, le Groenland, la Grèce, l'Italie, l'Espagne), comme aussi le massif hercynien de la meseta espagnole. Les géodésiens viennent d'établir, dans leur nouvelle mesure de la méridienne de Paris, qu'un même ellipsoïde moyen ne saurait s'adapter sur la surface entière de la France, mais qu'une brisure située entre Clermont et Rodez permet de reconnaître la nécessité d'admettre deux ellipsoïdes; celui de la partie septentrionale aurait un aplatissement de $\frac{1}{290}$, qui ne serait que de $\frac{1}{310}$ dans la région méridionale. Cette donnée de la géodésie, jusqu'ici incompréhensible, s'explique maintenant par la concordance entre la ligne de séparation des deux surfaces géodésiques et la ligne directrice tectonique qui limite au Sud la pointe du continent hercynien.

Sur les lignes directrices tectoniques se greffe le réseau complet des plissements et fractures tangentiels qui couvrent le sol de la France. *Ce réseau est double,* car les axes de la région de l'Est sont orientés généralement NE-SO, tandis que ceux de la région occidentale sont orientés NO-SE orthogonalement aux premiers. La ligne de séparation est le méridien de 1° long. E passant par Saint-Quentin, Moulins, Lodève. Dans plusieurs contrées, ces lignes sont accompagnées d'accidents orthogonaux, d'importance secondaire. Dans chacune d'elles, les mêmes accidents se reproduisent suivant les mêmes directions, quel que soit leur âge dans les temps géologiques. Ce phénomène que M. Suess a signalé comme cause des *plis posthumes* est conforme à la *loi de position* (1) que j'ai formulée il y a déjà trente-six ans. Deux années plus tard (2), j'avais expliqué la formation simultanée des Alpes et du Jura comme due à des ondulations comparables à d'immenses vagues venues du Sud-Est et moulées dans l'angle des massifs préexistants et fortement enracinés qui est dessiné par le bourrelet cévenol, le môle vosgien de la Serre et le pied des Ballons.

Le succès de cette nouvelle donnée permettait d'élargir sa base : celle d'une action dynamique de compression tangentielle, se traduisant en ondulations analogues à de grandes *vagues* propagées horizontalement, toujours dans la même direction, du Sud vers le Nord. Il en résulte que le tracé des réseaux de toutes les lignes tectoniques

---

(1) E. Jourdy, *A propos du réseau pentagonal* (*La Philosophie positive*, 1870).

(2) E. Jourdy, *Orographie du Jura dôlois* (*Bulletin de la Société géologique de France*, 1872).

des plissements prend la signification des courbes horizontales utilisées en topographie et qu'il dessine par conséquent les formes du substratum archéen sur lequel la couverture sédimentaire est venue se plisser au moment de la formation des chaînes de montagnes, c'est-à-dire aux époques post-cambrienne, post-carboniférienne, post-éocène et enfin miocène. Or les deux moitiés du réseau tectonique de la France accusent, le long du méridien de l'axe tectonique, un raccord orthogonal courbe dont la concavité est tournée vers le Nord, indice d'une *ligne de faîte* le long de ce méridien, tandis que, sur les deux méridiens de Rennes et de Mayence, l'un de 4° long. O et l'autre de 6° long. E, symétriques par conséquent à celui de Moulins, les lignes directrices dessinent une convexité vers le Nord, indices de deux *thalwegs* symétriques à la ligne de faîte du méridien médian.

Ces trois méridiens ont du reste des propriétés communes : 1° ils ont tous trois ouvert le continent de part en part aux eaux *oligocènes,* qui ont isolé la Bretagne, fait communiquer le bassin de Paris par la Limagne avec ceux d'Aquitaine et de Provence et ont prolongé le bassin de Mayence, par l'Alsace, jusqu'en Suisse ; 2° ils passent entre des *champs de filons* et de *failles* NS (Bretagne et Morvan) et au milieu des *volcans tertiaires* de la Prusse rhénane et du massif central de la France. Ils constituent donc trois lignes tectoniques radiales pour la surface, lignes de faîte et de thalweg pour la région *profonde.*

On est en droit d'en conclure que le substratum sur lequel ont glissé les ondulations de la couverture sédimentaire présentait un *fuseau méridien* en relief qui traversait la France en son milieu du Nord au Sud. Les accidents orthogonaux consécutifs sont représentés : 1° par les racines archéennes et primaires qui ont orienté EO en profondeur la chaîne des Pyrénées dont la couverture secondaire et tertiaire a obéi au contraire à l'orientation orthogonale conjuguée NE et NO; 2° par la réapparition du synclinal cambrien breton décrit par M. Barrois (¹) comme dû à un phénomène d'étirement le long d'un parallèle.

En résumé, le réseau tectonique de la France est bien orthogonal comme l'avait découvert M. Marcel Bertrand, mais il est double pour la couverture sédimentaire, puisqu'il se compose d'axes de plissements tangentiels orientés orthogonalement NE et NO et de lignes de fractures radiales méridiennes. Il est de plus différent pour le substratum archéen, dont les lignes sculpturales sont orientées suivant des méridiens et des parallèles ; ce réseau profond a été emprunté à plusieurs époques

(¹) Barrois, *Le bassin du Ménez-Bélair,* 1895.

par les fractures radiales, voies par lesquelles les roches éruptives venues des profondeurs se sont épanchées à la surface du globe.

M. Edmond Seux adresse une *Note sur l'importance de l'épaisseur du bord antérieur de l'aile de l'oiseau dans le vol à voile. Son application aux aéroplanes.*

(Renvoi à la Commission d'Aéronautique.)

A 3 heures trois quarts l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures.

M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 16 juillet 1906.

Monumenta pulveris pyrii, reproductions of ancient pictures concerning the history of gunpowder, with explanatory notes, by Oscar Guttmann. Londres, 1906; 1 vol. in-4° : Exemplaire de luxe tiré sur papier à la cuve, dos chagrin, plats en bois, fermoirs en cuivre; n° 37. (Acquis par voie de souscription.)

Mémoires concernant l'histoire naturelle de l'Empire chinois, par des Pères de la Compagnie de Jésus; t. V; 2e cahier : *Le P. Heude et le Musée de Zi-ka-wei,* avec portrait, cartes et planches (XII-XIV, XVI-XIX). Chang-Haï, Imprimerie de la Mission catholique, 1906; 1 fasc. in-f°. (Présenté par M. de Lapparent.)

Le Bois, par J. Beauverie, avec une préface de M. Daubrée. Paris, Gauthier-Villars, 1905; 2 vol. in-8°. (Présenté par M. Chatin.)

Les navires célèbres, par Wilfrid de Fonvielle; 3e édition. Paris, Hachette et Cie, 1906; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

The total solar eclipse 1905. *Report of observations made by members of the « British Astronomical Association » of the total solar eclipse of* 1905, *august* 30, edited by F.-W. Levander. Londres, 1906; 1 fasc. in-8°.

Report on the work of the scottish national antarctic Expedition, by William-S. Bruce, with eight photographs and map. Edimbourg, s. d.; 1 fasc. in-8°.

The area of unknown antarctic regions compared with Australia, unknown Arctic regions, and British Isles, by William-S. Bruce, with map. (Extr. de *The scottish geographical Magazine,* juillet 1906.) 1 fasc. in-8°.

État indépendant du Congo. *Mission Émile Laurent,* 1903-1904. *Énumération des plantes récoltées par Émile Laurent, avec la collaboration de M. Marcel Laurent, pendant sa dernière Mission au Congo,* par E. DE WILDEMAN; fasc. III, p. 193-354, pl. XLVII-CVI. Bruxelles, imp. F. Vanbuggenhondt, 1906; 1 étui in-8°. (Offert par M. le Secrétaire général du Département des Finances de l'État indépendant du Congo.)

Zur Anwendung lose geschichteter kleinstückiger Leiter für elektrische Heizwiderstände, von J. BRONN. (Extr. de *Elektrotechnischen Zeitschrift,* 1906, fasc. 3.) Berlin, 1 fasc. in-4°.

Report on the lead and zinc deposits of Wisconsin, with an atlas of detailed maps, by ULYSSES SHERMAN GRANT. (*Wisconsin geological and natural History Survey,* Bol. n° XIV.) Madison, Wis., 1906; 1 vol. et un étui in-8°.

Annuario publicado pelo Observatorio do Rio de Janeiro para o anno de 1906, anno XXII. Rio de Janeiro, 1906; 1 vol. in-12.

Generalregister der Schriften der königlichen böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften, 1884-1904, zusammengestellt von GEORG WEGNER. Prague, 1906; 1 fasc. in-8°.

Geological literature added to the Geological Society's Library, during the year ended december 31st, 1905. Londres, 1906; 1 fasc. in-8°.

L'Université d'Helsingfors adresse les publications suivantes :

BONSDORFF (ARTUR VON). — *Om fractura basis cranii.* En klinisk studie. (Ueber fractura basis cranii. Eine klinische Studie.) Helsingfors, 1906, VI-152-II p. in-8° nebst Tafeln. Diss. Hels.

FEDERLEY (HARRY). — *Lepidopterologische Temperatur-Experimente mit besonderer Berücksichtigung der Flügelschuppen.* Helsingfors, 1906, 116 p. in-8°. Diss. Hels.

GEITLIN (FRITZ). — *Zur Kenntnis der tuberösen Sklerose des Gehirns.* Berlin, 1906, VI-74 p. in-8° nebst Tafeln. Diss. Hels.

JOHANSSON (OSCAR V.). — *Ueber die Bestimmung der Lufttemperatur am meteorologischen Observatorium in Helsingfors.* Eine kritische Studie. Helsingfors, 1906, IV-104 p. in-4° nebst Tafeln. Diss. Hels.

JUSÉLIUS (EMIL). — *Studien über Iriscysten.* Helsingfors, 1906, IV-80 p. in-8° nebst Tafeln. Diss. Hels.

MATTSSON (GUSTAF). — *Pyrenets konstitution och genesis. Synteser och syntetiska försök.* (Konstitution und Genesis des Pyrens. Synthesen und synthetische Versuche.) Helsingfors, 1905, VI-162 p. in-8°. Diss. Hels.

POPPIUS (B.). — *Zur Kenntnis der Pterostichen-Untergattung Cryobius Chaud.* Helsingfors, 1906, II-280 p. in-8° nebst einer Karte. Diss. Hels.

SILFVENIUS (A.-J.). — *Trichopterologische Untersuchungen.* I. *Ueber den Laich der Trichopteren.* Helsingfors, 1906, 128 p. in-8° nebst Tafeln. Diss. Hels.

SIRELIUS (U.-T.). — *Ueber die Sperrfischerei bei den finnischugrischen Völkern. Eine vergleichende ethnographische Untersuchung.* Helsingfors, 1906, IV-486 p. in-4°. Diss. Hels.

TAWASTSTJERNA (ONNI). — *Ueber die subkutanen Rupturen des Magen-Darmkanals nach Bauchverletzungen.* Helsingfors, 1905, IV-176 p. in-8°. Diss. Hels.

Wahl (Walter). — *Die Enstatitaugite. Eine Untersuchung über monokline Pyroxene mit kleinem Winkel der optischen Axen und niedrigem Kalkgehalt.* Helsingfors, 1906, IV-144 p. in-8° nebst Tabellen und einer Tafel. Diss. Hels.

Hjelt (Edv.). — *Redogörelse för Kejserliga Alexanders-Universitetet i Finland under läsearen* 1902-1905. Afgifven af Universitetets Rektor. (*Bericht des Rektors der Universität für die Studien-Jahre* 1902-1905.) Helsingfors, 1905, VIII-330-XIV p. in-8° nebst Tafeln. Progr. Hels.

Universitetsbibliotekets Accessionskatalog. — Yliopiston Kirjaston Lisäysluettelo. t. XIII, 1902-1904. (*Zuwachsverzeichnis der Universitätsbibliothek,* t. XIII, 1902-1904.) Helsingfors, 1905, LXX-120 p. in-8°.

Ouvrages reçus dans la séance du 23 juillet 1906.

Ferdinand Freiherr v. Richthofen, Gedächtnisrede gehalten von Erich von Drygalski; mit einem Anhange von E. Tiessen : *Die Schriften Ferdinand Freiherr von Richthofens.* Leipzig, Wilhelm Weicher, 1906; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Darboux.)

Traité de Physique, par O.-D. Chwolson; Ouvrage traduit sur les éditions russes et allemandes par E. Davaux; édition revue et considérablement augmentée par l'auteur, suivie de Notes sur la Physique théorique par E. et F. Cosserat. Tome Ier, 2e fasc. : *L'état gazeux des corps.* Tome II, 2e fasc. : *L'indice de réfraction. Dispersion et transformation de l'énergie rayonnante.* Paris, A. Hermann, 1906; 2 fasc. in-8°. (Présenté par M. Darboux.)

Contribution à l'étude des roches alcalines de l'Est-Africain, par H. Arsandaux. (Extr. des *Comptes rendus scientifiques de la Mission Duchesne-Fournet.*) Paris, Masson et Cie, 1906; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. Lacroix.)

Carte topographique et minéralogique du Binnenthal (Valais), à l'échelle du $\frac{1}{60\,000}$, *avec l'indication des gisements accompagnée d'une nomenclature des espèces,* par L. Desbuissons. Paris, P. Colas, 1906; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Lacroix.)

La période luni-solaire et le temps qu'il fera pendant l'éclipse du 30 août 1905, par M. Zenger. (Extr. des *Comptes rendus de l'Association française pour l'avancement des Sciences.* Congrès de Cherbourg, 1905.) 1 fasc. in-8°.

La théorie électrodynamique du monde et le radium, par M. Ch.-V. Zenger. (Extr. des *Comptes rendus de l'Association française pour l'avancement des Sciences.* Congrès de Grenoble, 1904.) 1 fasc. in-8°.

(*A suivre.*)